Über die
Einwirkung von Phenol und dessen Homologen auf Methylcumarsäuredibromid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Carl Friemel
aus **Schwiebus** (Prov. Brandenburg).

Rostock.
Rats- und Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b. H.
1911.

Referent: Herr Professor Dr. R. Stoermer.

Meinen lieben Eltern

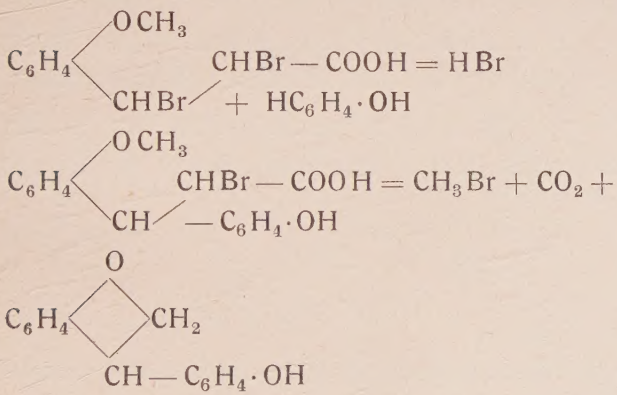
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0055

Theoretischer Teil.

Nach einer vor wenigen Jahren von A. Werner[1]) veröffentlichten Mitteilung sollte sich Methylcumarsäuredibromid mit Phenol derart kondensieren, daß unter Entwicklung von Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Brommethyl ein p-Oxyphenylcumaran entstünde, nach folgendem Schema:



Diese Verbindung wollte Voigt[2]) benutzen, um durch Aboxydation des Oxyphenylrestes zu einer 2-Hydrocumarilsäure zu gelangen; im Laufe seiner Arbeit stellte sich jedoch heraus, daß der Körper der ihm von Werner beigelegten Formel keineswegs entspräche und so versuchte Voigt, die Konstitution des Reaktionsproduktes aufzuklären. Da er sich auf

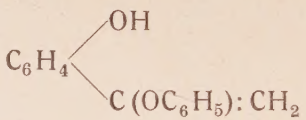
[1]) Ber. 39, 27 (1906).
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1908.

den von Werner nicht ganz richtig angegebenen Verlauf der Reaktion verließ, geriet er bei seinen Untersuchungen teilweise auf Irrwege und konnte mit Sicherheit nur feststellen, daß der fragliche Körper ungesättigtes Verhalten zeigte.

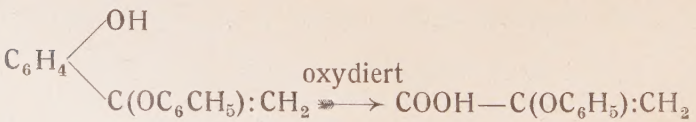
Die Hauptaufgabe der nachfolgenden, auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Stoermer ausgeführten Arbeit ist es nun, Licht in den Verlauf der Reaktion zu bringen und die Konstitution des entstandenen Produktes festzustellen.

Um die Aufeinanderfolge der Untersuchungen verständlich zu machen, muß ich zunächst einige Worte über die Resultate der Voigtschen Arbeit bemerken.

Voigt war zu der Ansicht gelangt, es in dem Wernerschen Körper mit einem Styrol der Formel



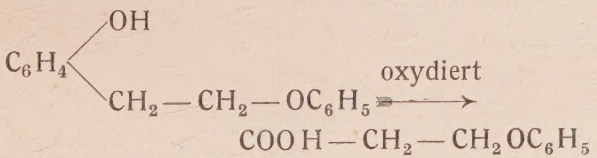
zu tun zu haben, isomer mit dem p-Oxyphenylcumaran; diese Formel entsprach dem ungesättigten Charakter, der Aufnahmefähigkeit von zwei Bromatomen und zwei Wasserstoffatomen. Durch Oxydation der Verbindung gelangte er zu einer Säure, die er irrtümlich als ungesättigt ansprach und für eine α-Phenoxyacrylsäure hielt:



Vergebens versuchte er, diese Säure zu reduzieren, um zur bekannten α-Phenoxypropionsäure zu gelangen und so die Richtigkeit seiner Annahme zu beweisen.

Ich hoffte, diesen Beweis durch Reduktion des ursprünglichen Körpers und darauffolgende Oxydation erbringen zu können. Die Reduktion, die Voigt mehrfach ergebnislos versucht hatte, gelang mir unter veränderten, genau innezuhaltenden Bedingungen, und ich gelangte nunmehr bei der Oxydation des Reduktionsproduktes zu einer gesättigten Säure, die sich aber nach Analyse und Mischprobe mit der α-Phenoxypropionsäure als nicht identisch erwies.

Es lag noch die Möglichkeit vor, daß der Phenoxylrest in dem vermuteten o-Oxy-phenoxystyrol in der ω-Stellung stünde; dann müßte die durch Oxydation des Reduktionsproduktes erhaltene Säure die β-phenoxypropionsäure sein,



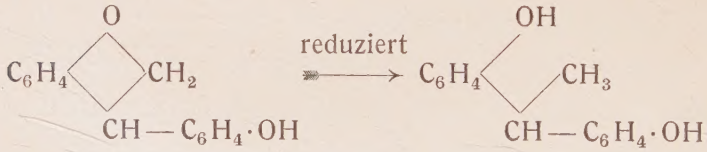
eine Annahme, die sich ebenfalls als irrig herausstellte, wie sich durch genauen Vergleich der Säuren ergab.

Später bemerkte ich zufällig, daß die beiden Säuren, erhalten durch Oxydation des Wernerschen Körpers und seines Reduktionsproduktes, denselben Schmelzpunkt zeigten; durch die Mischprobe konnte ich zu meiner Überraschung ihre Identität konstatieren, und mußte, da die Voigtsche Formel diese Tatsache

auf keine Weise zu erklären vermochte, die Richtigkeit der letzteren in Abrede stellen; eine Phenoxygruppe konnte nicht in der Verbindung vorhanden sein.

Ich ging nun schematisch vor und suchte zunächst die Anzahl der in dem fraglichen Körper vorhandenen Hydroxylgruppen festzustellen. Zu diesem Zweck fertigte ich das p-Nitrobenzoylderivat an und bestimmte dessen Gehalt an Stickstoff; das Resultat sprach für eine Hydroxylgruppe. In gleicher Weise stellte ich für das Reduktionsprodukt des Körpers die Anzahl der Hydroxylgruppen fest und kam zu demselben Ergebnis.

Das Vorhandensein von nur einer Hydroxylgruppe in dem letzteren war übrigens wieder ein Umstand, der gegen die Wernersche Formel sprach; eine Reduktion des p-Oxyphenylcumarans konnte nur unter Ringsprengung vor sich gehen und das entstandene Reduktionsprodukt mußte dann zwei Hydroxylgruppen besitzen:

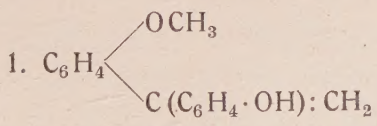


Nach obigen Ergebnissen begann ich, den Verlauf der Reaktion in der von Werner angegebenen Weise zu bezweifeln und zwar aus folgenden Gründen:

Wenn bei der Reaktion, wie Werner mitteilt, Brommethyl entwiche und dies infolge der entalkylierenden Wirkung des in großen Mengen freiwerdenden

Bromwasserstoffs tatsächlich aus der Methylcumarsäure stammte, dann würde in dem Reaktionsprodukt die Methoxylgruppe durch eine Hydroxylgruppe ersetzt worden sein und es könnte das Phenol, da, wie oben gesagt, der Wernersche Körper nur eine Hydroxylgruppe enthält, nur als Phenoxylrest in die Verbindung eingetreten sein; diese von Voigt vertretene Annahme ist aber oben bereits widerlegt worden.

Ich nahm also einmal an, daß das bei der heftigen Reaktion ohnehin in nur geringen Mengen entweichende Brommethyl nur als Nebenprodukt zu betrachten sei und aus gänzlich zerstörter Substanz stamme, so daß die Methoxylgruppe der Cumarsäure in dem Kondensationsprodukt erhalten geblieben sei. In diesem Falle müßte das Phenol als Oxyphenylrest in die Verbindung eingetreten sein und es kämen für letztere folgende Konstitutionsmöglichkeiten in Betracht:



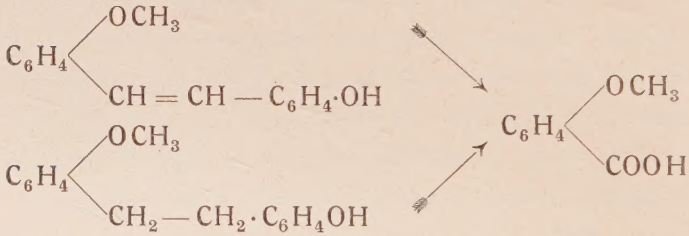
(beide $C_{15}H_{14}O_2$)

Die erste Formel konnte nicht in Frage kommen, da ein Abkömmling derselben, nämlich das gem-o-Anisyl-p-anisyl-Aethylen von Altgelt[1]) dargestellt

[1]) Altgelt, Inaug.-Diss. Rostock 1908, S. 29.

worden ist und den Schmelzpunkt 77° zeigt, während der Methyläther des Wernerschen Körpers bei 93° schmilzt; es blieb also nur die zweite Möglichkeit zu erwägen.

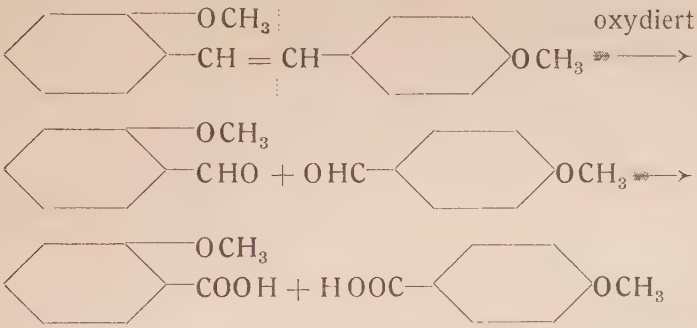
Zunächst erklärt die zweite Formel, wie leicht ersichtlich, das Zustandekommen ein und derselben Säure durch Oxydation des Körpers, wie seines Reduktionsproduktes, indem in beiden Fällen nur der methylierte Oxyphenylrest erhalten bleibt; die entstehende Säure würde stets die o-Methoxybenzoesäure sein müssen:



In der Literatur[1]) ist für diese Säure der Schmelzpunkt 99° angegeben; ich stellte eine kleine Menge davon her und beobachtete, daß die aus Wasser krystallisierte Säure bei 99° schmolz, daß der Schmelzpunkt jedoch auf 101° stieg, wenn man die Säure aus Ligroin krystallisierte, wie ich es mit der durch Oxydation des Wernerschen Körpers erhaltenen Säure stets getan hatte; beide Säuren krystallisierten aus Ligroin in Nadeln und eine Mischprobe sowohl der Säuren selbst, wie ihrer Amide, ergab tatsächlich ihre Identität.

[1]) Beilstein II, 1493.

Ich suchte nun nach weiteren Beweisen für die Richtigkeit der obigen Formel und nahm zu diesem Zweck eine Oxydation des methylierten Körpers vor. Der Angriff mußte in diesem Falle, da beide Oxyphenylreste erhalten blieben, an der Doppelbindung stattfinden und es mußten zunächst intermediär zwei Aldehyde, darauf die entsprechenden methylierten Oxybenzoesäuren entstehen:



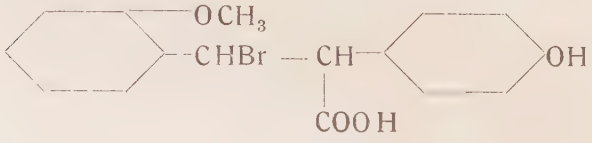
Ein Versuch, die Aldehyde zu isolieren, indem ich zunächst mit berechnetem Kaliumpermanganat nur gelinde oxydierte und durch das Oxydationsgemisch gleichzeitig einen Wasserdampfstrom schickte, gelang zwar nicht, obwohl die Flüssigkeit deutlich wahrnehmbar nach Anisaldehyd roch; doch erhielt ich bei heftiger Oxydation ein Gemisch zweier Säuren, die sich mit Leichtigkeit trennen und durch die Mischprobe als die erwarteten o- und p-Methoxybenzoesäuren identifizieren ließen.

Damit hatte sich die Annahme der Formel eines symm. o-Methoxy-p-methoxystilbens für den methylierten W e r n e r schen Körper als richtig erwiesen

und ich versuchte nun, in den Mechanismus der Kondensation Einblick zu gewinnen.

Werner[1]) gibt für die Darstellung des obigen Körpers eine Methode an, die meiner Ansicht nach nur äußerst geringe Ausbeuten liefern kann; er kondensiert Methylcumarsäuredibromid mit Phenol durch Erhitzen auf dem Wasserbad und erhält nach dem Wegwaschen des überschüssigen Phenols ein rötlichweißes, bröckliges Reaktionsprodukt, das aus Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Eisessig nur schlecht krystallisiert; aus großen Mengen siedenden Wassers scheidet sich die Substanz in feinen Blättchen ab.

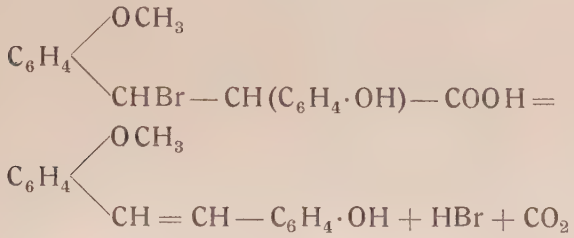
Danach muß man annehmen, daß das Reaktionsprodukt bereits das Stilben obiger Formel sei; das ist aber keineswegs der Fall, vielmehr ist dieser Körper in dem Kondensationsprodukt nur in sehr geringen Mengen enthalten. Der Hauptsache nach spielt sich beim Erhitzen des Methylcumarsäuredibromids mit Phenol auf dem Wasserbad unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung nichts weiter ab, als der Ersatz des α-Bromatoms durch den Oxyphenylrest; im Phenolmolekül ist es das zur Hydroxylgruppe in p-Stellung befindliche Wasserstoffatom, welches in Reaktion tritt, so daß das Kondensationsprodukt im wesentlichen aus folgender Säure besteht:



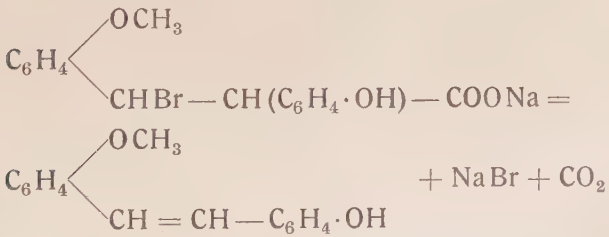
[1]) A. Werner, Ber. 39, 33 (1906).

dieselbe konnte ich in einer Ausbeute von etwa 65 % der Theorie gewinnen.

Geringe Mengen dieser Säure zersetzen sich infolge der durch die Heftigkeit der Reaktion bedingten Wärmeentwicklung in folgendem Sinne:

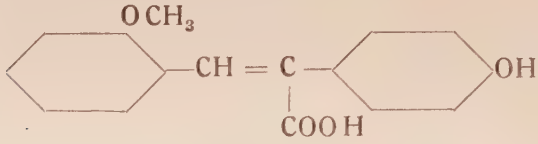


so daß das Stilben in dem Reaktionsprodukt allerdings in kleiner Menge enthalten ist und mit viel Wasser daraus extrahiert werden kann. Zum größten Teil bleibt die Säure jedoch beständig und liefert fast quantitativ das o-Methoxy-p-oxy-stilben, wenn man sie mit überschüssiger Sodalösung, in der Wärme oder Kälte, zusammenbringt, wobei sie als β-halogenierte Säure in folgender Weise zerfällt:



Genau so verhält sich die Säure gegen kleine, zur Neutralisation nicht genügende Mengen von Alkalilauge, während durch überschüssiges Alkali schon in

der Kälte Bromwasserstoff abgespalten wird; leider geschieht dies nicht, wie man erwarten sollte, derart, daß die entsprechende ungesättigte Säure von der Formel

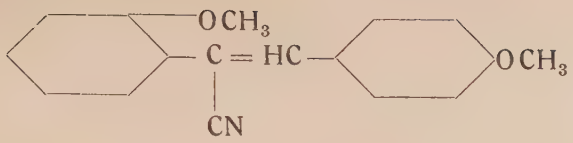


entsteht, sondern es bilden sich, wahrscheinlich, indem je zwei Moleküle in Reaktion treten und das Bromatom des einen mit dem Wasserstoffatom des anderen austritt, bimolekulare Verbindungen, die auf keine Weise krystallin zu erhalten sind; doch spaltet das halogenfreie Säuregemisch beim Erhitzen sehr leicht Kohlendioxyd ab und liefert das Stilben bekannter Formel, so daß man annehmen muß, daß es zu der Stilbencarbonsäure obiger Formel in naher Beziehung steht.

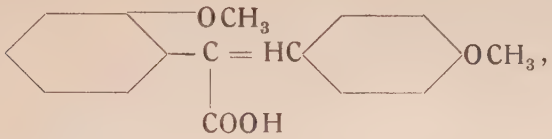
Um die Richtigkeit des über die Konstitution des Wernerschen Körpers oben Ausgeführten einwandfrei zu beweisen, blieb nur noch übrig, denselben synthetisch darzustellen.

Zu diesem Zweck ging ich zunächst vom o-Methoxybenzaldehyd aus, führte diesen nach der Cannizzaroschen Reaktion in den o-Methoxybenzylalkohol über, letzteren in das Chlorid und weiter in das Cyanid; Versuche, das o-Methoxybenzylcyanid mittels Natriumäthylat nach der Methode von Frost[1]) mit Anisaldehyd zu kondensieren, um zum Nitril der Formel

[1]) Frost, Annalen 250, 157.



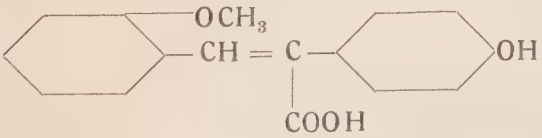
zu gelangen, verliefen ergebnislos, weshalb ich das Cyanid zur o-Methoxyphenylessigsäure verseifte und das Natriumsalz dieser Säure nach Perkin mit Anisaldehyd in Reaktion brachte. So gelangte ich zur Säure der Formel



welche bei der Destillation über Natronkalk einen Körper vom Schmelzpunkt 93° lieferte, der sich mit dem Methyläther des Wernerschen Körpers als identisch erwies.

Noch eine zweite Synthese auf anderem Wege führte ich aus, indem ich vom Benzylcyanid ausging, daraus das p-Nitrobenzylcyanid und weiter über die Aminoverbindung das p-Oxybenzylcyanid herstellte; letzteres verseifte ich zur p-Oxyphenylessigsäure und kondensierte das Natriumsalz derselben nach Perkin mit o-Methoxybenzaldehyd.

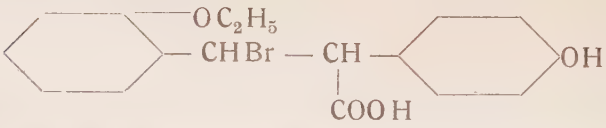
Die resultierende Säure der Formel



lieferte bei der Destillation über Natronkalk, wenn auch nur in geringer Ausbeute, einen Körper vom Schmelzpunkt 149°, dessen Identität mit dem Werner-schen Körper sich durch die Mischprobe bestätigen ließ; gering war die Ausbeute wohl deshalb, weil der entstehende Körper als Phenol zum großen Teil, an Natronkalk gebunden, zurückgehalten wurde. Methylierte man die obige Säure, so erhielt man bei der Destillation über Natronkalk in guter Ausbeute das o-Methoxy-p'-methoxy-stilben vom Schmelzpunkt 93°, identisch mit dem Methyläther der Werner schen Verbindung.

Von der letzteren wurden noch einige Derivate hergestellt, von denen einzelne Werner und Voigt bereits in Händen hatten, ohne ihre Konstitution zu kennen; ihre Darstellung und Formel ist im experimentellen Teil beschrieben.

Ein Versuch, das Dibromid der Aethylcumarinsäure mit Phenol zu kondensieren, verlief in ganz analoger Weise; auch hier konnte ich die zunächst entstehende Säure der Formel

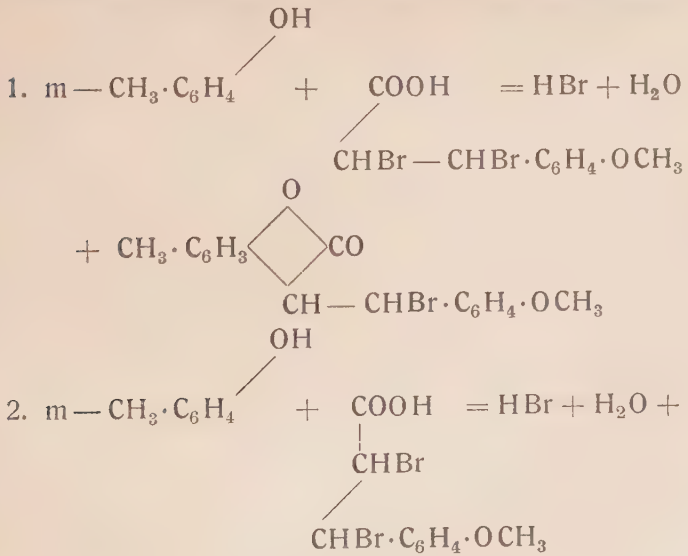


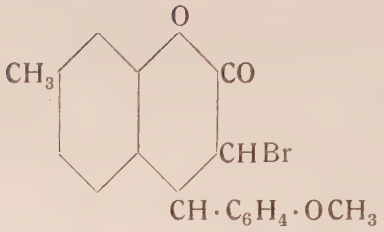
isolieren, welche mit Sodalösung zersetzt, das o-Aethoxy-p'-oxy-stilben lieferte.

Da es interessant schien, zu erfahren, wie sich homologe Phenole bei der Kondensation mit Methyläthercumarsäuredibromid verhalten würden, wurden, anschließend an diese Arbeit, Versuche zunächst mit

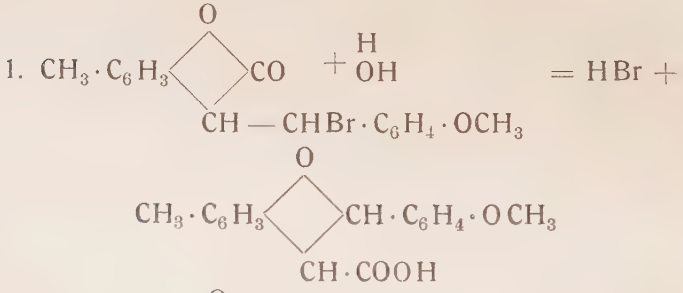
m-Kresol angestellt; die Resultate waren überraschender Art, insofern als der Mechanismus der Reaktion vollkommen abwich von dem beim Phenol beschriebenen.

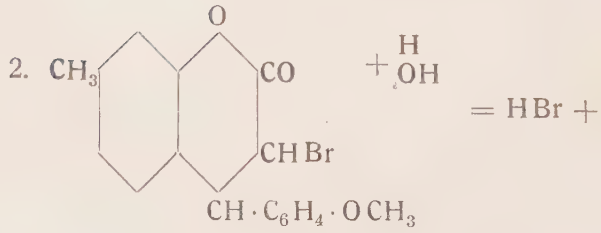
Die Kondensation wurde in der gleichen Weise, wie beim Phenol, vorgenommen. Aus dem Kondensationsprodukt konnte ich zunächst eine halogenhaltige, in reinem Zustande bei 123° schmelzende Verbindung isolieren, die, der Analyse nach zu urteilen, aus einem Molekül des Dibromids und einem Molekül m-Kresol unter Austritt von einem Molekül Bromwasserstoff und einem Molekül Wasser hervorgegangen war. Da die Substanz sodaunlöslich war, aber beim Behandeln mit wässerigem Alkali eine halogenfreie Säure lieferte, gelangte ich zu der Annahme, es mit einer laktonartigen Verbindung zu tun zu haben, für die, aller Wahrscheinlichkeit nach, folgende zwei Formeln in Betracht kamen:

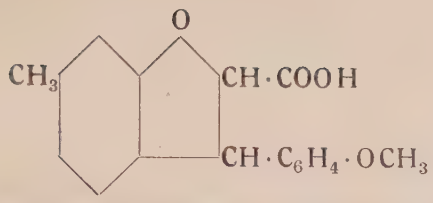




Die beim Behandeln mit wässerigem Alkali resultierende, bei 199° schmelzende, halogenfreie Säure war, wie die empirische Zusammensetzung bewies, aus obigem Bromlakton unter Aufnahme von einem Molekül Wasser und Verlust von einem Molekül Bromwasserstoff entstanden; sie war vollkommen gesättigter Natur und lieferte einen alkaliunlöslichen Ester, woraus zu schließen war, daß sie ringförmig gebaut sein müßte. Ihre Bildung aus dem Bromlakton würde sich, unter Berücksichtigung obiger Formeln, nach folgenden Schemen vollzogen haben:

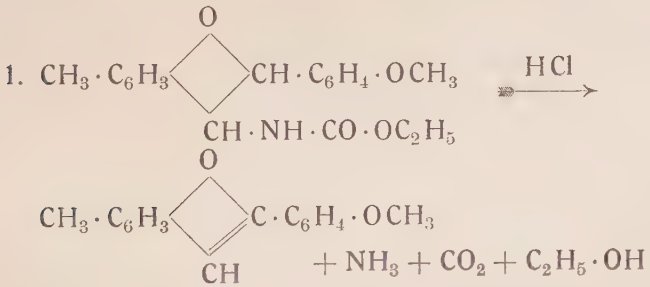




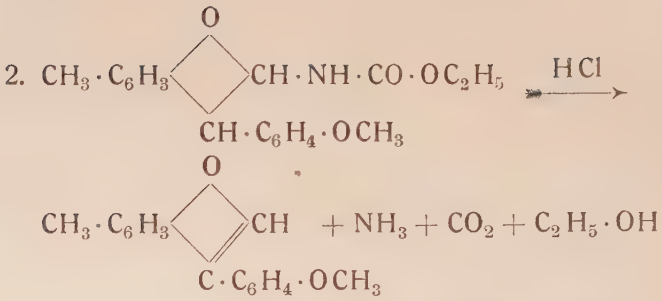


so daß ich, dem ganzen Verhalten der Substanz nach zu urteilen, auf diesem Wege zu einer in 1,5- oder 2,5-Stellung substituierten Cumaranilsäure gelangt war.

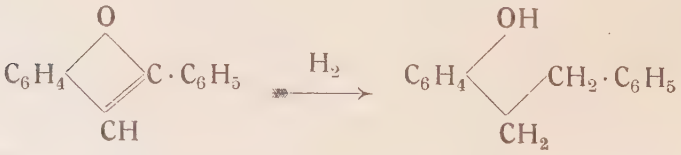
Um den Beweis für diese Annahme zu erbringen, versuchte ich, die Säure abzubauen. Da sie allen Versuchen, durch längeres Erhitzen Kohlendioxyd abzuspalten, hartnäckig widerstand, wurde versucht, nach der bekannten Reaktionsfolge von Curtius[1]) zum Ziel zu gelangen, indem zunächst das Hydrazid, daraus das Azid und weiterhin das Urethan dargestellt wurde; letzteres mußte, analog dem von König[2]) erhaltenen Urethylcumaran, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure zu einem substituierten Cumaron führen, dessen Bildung, unter Bezugnahme auf die Konstitutionsmöglichkeiten der Cumaranilsäure durch folgende Formulierung veranschaulicht würde:



[1]) J. pr. [2] 50, 275 (1894); 52, 214 (1895).
[2]) W. König. Ber. 39, 494 (1906).

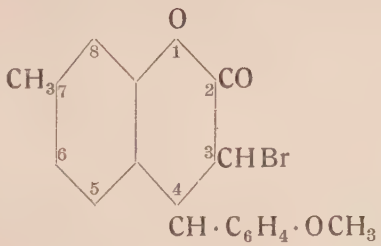


Ich gelangte so tatsächlich zu einer ungesättigten Verbindung, deren Analyse und Verhalten auf die Formel stimmte; da die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive orangerote Färbung, wie das 2-Phenylcumaron, zeigte, außerdem bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung keine Aufspaltung unter Bildung eines alkalilöslichen Produktes stattfand und dies Verhalten nach den bisherigen Untersuchungen von Stoermer und Kippe[1]) und M. Reuter[2]) nur für in 2-Stellung substituierte Cumarone charakteristisch ist, mußte man die Substanz als 2-o-Anisyl-5-methyl-cumaron ansprechen; die in 1-Stellung phenylierten Cumarone geben nach Reuter[2]) mit Schwefelsäure eine zitronengelbe Färbung und werden bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol zu Oxydibenzylen aufgespalten:

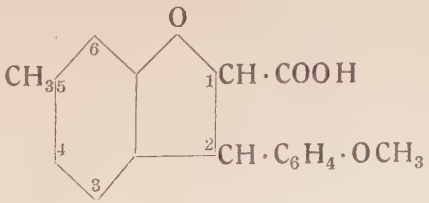


[1]) Stoermer & Kippe Ber. 36, 4005 (1903).
[2]) M. Reuter Ber. 36, 3981, 3984 (1903).

Der durch Reduktion aus der Verbindung dargestellte Körper ist leicht krystallin zu erhalten vom Schmelzpunkt 96°—97°. Daß der Schmelzpunkt höher liegt, als der der nicht hydrierten Verbindung, steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Stoermer und Decker[1]), die analoges beim 2-Phenyl-4-methyl-cumaron und beim 2-Phenyl-5-methyl-cumaron fanden. Diese Tatsache läßt auf die Stellung des Anisylrestes in 2-Stellung schließen; dem obigen Bromlakton würde demnach die Formel eines 3-Brom-4-o-anisyl-7-methyl-melilotins



und der daraus erhaltenen Säure die Formel einer 2-o-Anisyl-5-methyl-1-cumaranilsäure



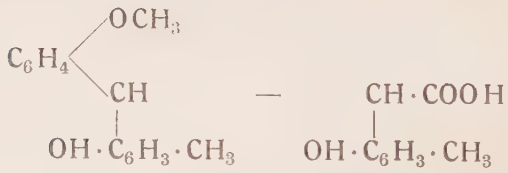
zukommen müssen.

Die Verbindung von der Formel $C_{16}H_{14}O_2$, eben das erhaltene Cumaron, kann, da kein Carboxyl mehr

[1]) Ber. **44**, 1857, 1861 (1911).

vorhanden ist, beide Sauerstoffatome nur in ätherartiger Bindung enthalten, so daß nur die Formel eines Anisyl-methyl-cumarons übrigbleibt.

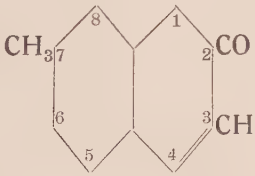
In dem Kondensationsprodukt war neben dem in einer Ausbeute von 30 % der Theorie entstandenen Bromlakton eine halogenfreie, bei 274° schmelzende Säure enthalten, die sich ihrer Schwerlöslichkeit wegen auf sehr bequeme, im experimentellen Teil beschriebene Weise von dem ersteren trennen ließ. Diese Säure war, wie durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung sichergestellt wurde, durch Einwirkung von zwei Molekülen m-Kresol auf ein Molekül des Säuredibromids unter Austritt von zwei Molekülen Bromwasserstoff zustande gekommen. Da sie einen alkalilöslichen Ester bildete, und letzterer bei der Behandlung mit p-Nitrobenzoylchlorid ein zwei Atome Stickstoff enthaltendes Derivat lieferte, mußten in der Säure zwei Hydroxylgruppen vorhanden sein; das Kresol war also in Form zweier Oxytolylreste in die Verbindung eingetreten und letztere, in einer Ausbeute von ca. 13,7 % der Theorie entstanden, mußte der Formel



entsprechen. Da nach den bisher angestellten Versuchen die Säure einer Anhydridbildung nicht fähig ist, ist wohl anzunehmen, daß in diesem Falle die zur Hydroxyl-

gruppe des Kresols in p-Stellung befindlichen Wasserstoffatome in Reaktion getreten sind.

Eine dritte, in einer Menge von etwa 10 % der Theorie aus dem Kondensationsprodukt zu gewinnende Substanz erwies sich als fast völlig sodaunlöslich; sie war halogenfrei, löste sich in heißem Alkali, wurde jedoch aus dieser Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd nicht sofort wieder gefällt, wohl aber schied sie sich nach etwa 24stündigem Stehen der Lösung quantitativ und unverändert wieder aus. Verhalten, wie Analyse, ließen auf eine Verbindung laktonartigen Charakters schließen, welcher, durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bromlakton hervorgegangen, die Formel eines 4-o-Anisyl-7-methyl-cumarins



$C \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$

zukommt; ihr Zusammenhang mit dem Bromlacton konnte denn auch auf dem Wege der Bromwasserstoffabspaltung aus dem letzteren mittels Chinolin festgestellt werden.

Der Rest des Kondensationsproduktes bestand aus einem Gemisch von Säuren und höher siedenden Phenolen, aus welchem Verbindungen einheitlichen Charakters nicht mehr zu isolieren waren.

Während der Drucklegung der Arbeit gelang es, das 2-o-Anisyl-5-methyl-cumaron, wie am Schluß des experimentellen Teils beschrieben, synthetisch darzustellen; dieses, wie das durch Reduktion daraus gewonnene Cumaran zeigten sich völlig übereinstimmend mit dem aus oben beschriebener 2-o-Anisyl-5-methyl-1-cumaranilsäure durch Abbau erhaltenen Cumaron und Cumaran, so daß damit die Konstitution dieser Säure, wie des damit in Beziehung stehenden Melilotins und Cumarins einwandfrei bewiesen ist.

Experimenteller Teil.

Methylcumarsäuredibromid und Phenol.

Methylcumarsäuredibromid aus Cumarin.

Zur Herstellung des Methylcumarsäuredibromids wurde nicht von der Cumarsäure, sondern vom billigeren Cumarin ausgegangen. 50 g des letzteren werden mit einer Lösung von 30 g Natriumhydroxyd in 150 g Wasser unter öfterem Umschütteln im Kolben am Rückflußkühler erhitzt, bis Verseifung eingetreten ist; darauf läßt man aus einem Scheidetrichter durch den Kühler 100 g Dimethylsulfat in die siedende Flüssigkeit langsam einfließen, erhitzt nach Zugabe des letzteren noch ca. 15 Minuten weiter und verseift sofort den gebildeten Doppelester, indem man, am zweckmäßigsten ebenfalls aus einem Scheidetrichter, eine Lösung von 20 g Natriumhydroxyd in 150 g Wasser nach und nach dem ununterbrochen siedenden Gemisch zugibt. Auf diese Weise gelingt die Verseifung sehr schnell und man erhält beim Ansäuern die Methylcumarinsäure in sehr guter Ausbeute. Um noch vorhandenes unverändertes Cumarin zu entfernen, löst man sie in kalter Soda-

lösung und äthert aus; unter Umrühren fällt beim Ansäuern die Säure in kleinen Krystallen, die ziemlich scharf bei 88°—89° schmelzen.

Ausbeute ca. 52 g.

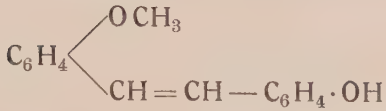
52 g der auf Ton getrockneten Säure suspendiert man zum Zwecke der Bromierung in einem weithalsigen Drogengefäß in etwa 250 g Schwefelkohlenstoff und läßt 46,7 g Brom, gelöst in 93,4 g Schwefelkohlenstoff, aus einem Scheidetrichter langsam einträufeln. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, was am schnellsten im hellen Licht vor sich geht, saugt man ab, wäscht mit Schwefelkohlenstoff nach und bringt auf Ton; man erhält so rasch ein schneeweißes Dibromid vom Schmelzpunkt 168—170°.

Perkin[1]) verwendet bei der Bromierung als Lösungsmittel Chloroform, worin das Dibromid leicht löslich ist; vorteilhafter ist die Anwendung von Schwefelkohlenstoff, welcher Verunreinigungen zurückhält, das Dibromid selbst jedoch nicht löst, so daß man das Produkt, das sich nur schlecht umkrystallisieren läßt, ohne weiteres rein erhält. Ausbeute: 92 g.

Der Schmelzpunkt ist übrigens in der Literatur sehr verschieden angegeben und zwar von Perkin[2]) bei 156°, von Fittig[3]) bei 162°, von Werner[4]) bei 170°; ich fand ihn stets bei 168—170°. Aus Eisessig umkrystallisiertes Dibromid schmilzt scharf bei 170°.

[1]) Annalen 216, 160 (1882).
[2]) Perkin Soc. 39, 420.
[3]) Annalen 216, 160 (1882).
[4]) Berichte 39. 29 (1906).

O-Methoxy-p'-oxy-stilben.



Die Darstellung dieses Körpers, über dessen Konstitution ich bei Beginn der Arbeit nichts Genaues wußte, geschah anfänglich nach den Angaben von Voigt[1]); nachdem ich jedoch Einblick in den Verlauf der Reaktion, die bei der Bildung des Körpers sich abspielt, gewonnen hatte, verfuhr ich nach folgender, sehr bequemer Methode:

20 g o-Methyläthercumarsäuredibromid werden in einer Porzellanschale mit 20 g Phenol innig gemischt und auf ein siedendes Wasserbad gebracht; sehr bald verflüssigt sich das Gemisch und es findet eine stürmische Gasentwicklung statt. Sobald die anfangs ganz dünnflüssige Masse, die man fortwährend rührt, beginnt, bröcklig zu werden, was schon nach wenigen Minuten eintritt, unterbricht man die Reaktion durch Zusatz von etwa 200 ccm kalten Wassers; auf diesen Moment muß man sehr genau achtgeben, da bei auch nur wenig zu langem Erhitzen das Reaktionsprodukt verschmiert und sich nicht auswaschen läßt, wodurch die Ausbeute an Stilben beeinträchtigt wird. Man verrührt nun die rötlichweiße, krümlige Masse mit dem Wasser möglichst innig, letzteres mehrmals erneuernd, und saugt ab; auf der Nutsche wäscht man zunächst mit großen Mengen kalten Wassers, um den größten Teil des über-

[1]) Voigt, Inaug.-Diss. Rostock 1908.

schüssigen Phenols zu entfernen, sodann mit heißem Wasser. Wendet man sofort heißes Wasser an, so beginnt die Masse noch einmal zu reagieren und verschmiert. Wenn das abfließende Wasser nur noch schwach nach Phenol riecht, ist das Kondensationsprodukt genügend rein und wird mit überschüssiger Sodalösung zusammengebracht. Sofort tritt eine milchige Trübung unter schwacher Gasentwicklung ein und nach wenigen Augenblicken ist die ganze Flüssigkeit mit flimmernden Blättchen des Stilbens erfüllt. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man auf etwa 60—70°, läßt wieder erkalten, saugt ab, trocknet nach dem Auswaschen auf Ton und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um; schon nach einmaligem Umkrystallisieren erhält man farblose Blättchen, die scharf bei 149° schmelzen und den Schmelzpunkt selbst durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht mehr ändern.

Ausbeute wechselnd, ca. 8—10 g.

Löslich ist der Körper in Eisessig, Alkohol und Benzol, in der Wärme ziemlich reichlich; Ligroin löst nur Spuren. Auch in heißer Sodalösung ist die Verbindung, entgegen den Beobachtungen Werners[1]), etwas löslich; beim Erkalten krystallisiert sie unverändert wieder aus.

0.1287 g Sbst.: 0.3768 g CO_2, 0.0688 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79.6, H 6.2.

Gef. „ 79.8, „ 5.98.

Werner[1]) und Schorndorf fanden:

C 78.9, 78.7. H 5.94, 6.05.

[1]) A. Werner, Ber. 39, 29 (1906).

Schon vorn erwähnte ich, daß die von Werner angegebene Darstellungsmethode nur geringe Ausbeuten liefern könne und begründete diese Annahme; auch scheint Werner[1]) den Körper nicht ganz rein erhalten zu haben, da er einen unscharfen Schmelzpunkt, nämlich 150—154° angibt.

Da die bei der Kondensation zunächst entstehende bromhaltige Säure sich gegen kleine, zur Neutralisation nicht genügende Mengen Alkali genau so verhält, wie gegen Sodalösung, so kann man bei der Darstellung des Stilbens anstelle der überschüssigen Sodalösung auch etwa 10 %ige Kali- oder Natronlauge anwenden, die man zweckmäßig in Mengen von 5 ccm wiederholt zusetzt. Jedesmal beobachtet man, wie Voigt[2]) angibt, ein Aufblähen der Masse, nämlich das Entweichen von Kohlendioxyd, und kurz darauf das Erscheinen flimmernder Blättchen in der Flüssigkeit; letztere reagiert dann, da das Alkali verbraucht ist, wieder sauer und man muß von neuem Alkali zugeben, welcher Vorgang sich so oft wiederholt, bis alle Säure in der gewünschten Weise zersetzt ist und die alkalische Reaktion bestehen bleibt. Man setzt dann noch soviel Alkali zu, daß alles am Boden des Gefäßes liegende Stilben in Lösung geht und sättigt die Flüssigkeit mit Kohlensäure; so erhält man das Stilben als fast weißes Pulver in einer Ausbeute, die der nach der oben angegebenen Methode erhaltenen beinahe gleichkommt.

---

[1]) A. Werner, Ber. 39, 29 (1906).
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1908. S. 48.

Aus der mit Kohlendioxyd gesättigten alkalischen Lösung fällt auf Zusatz von Mineralsäure eine Säure, die auf keine Weise krystallin zu erhalten ist; sie ist nicht näher untersucht worden, ist aber jedenfalls identisch mit der durch Einwirkung von Alkali auf die bromhaltige Säure erhaltenen, weiterhin beschriebenen Säure.

Reduktion des Wernerschen Körpers zum entsprechenden o-Methoxy-p'-oxy-dibenzyl.

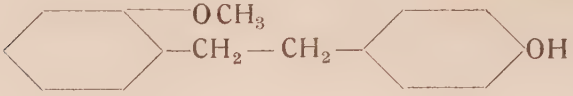
Voigt[1]) hatte den methylierten Wernerschen Körper mittels Athylalkohol und Natrium reduzieren können, während ein gleicher Versuch mit dem nicht methylierten Produkt auch bei Anwendung von Zinkstaub und Eisessig als Reduktionsmittel ergebnislos blieb; ich versuchte, zunächst 1 g des Stilbens in amylalkoholischer Lösung durch einen großen Überschuß von Natrium in der Hitze zu reduzieren und hatte Erfolg. Tatsächlich gelingt die Reduktion nur äußerst schwierig; da mit größeren Mengen angestellte Versuche auch bei sehr großem Überschuß an Natrium des öfteren fehlschlugen, fand ich bald heraus, daß gewisse Bedingungen, vor allem ein mehrere Stunden in konzentrierter Amylatlösung ununterbrochen währender Wasserstoffstrom, für den Erfolg unerläßlich sind und gebe nachfolgend eine allmählich ausgearbeitete Vorschrift an, die stets zum Resultat führte:

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1908, S. 48.

5 g des o-Methoxy-p'-oxy-stilbens werden in 150 g Amylalkohol gelöst und im Rundkolben von etwa 500 ccm am Rückflußkühler auf dem Drahtnetz erhitzt. Inzwischen schneidet man 20 g möglichst von Krusten befreites Natrium in etwa bohnengroße Stücke, die man in einem Schälchen unter wasserfreiem Äther bereit hält. Sowie die Stilbenlösung siedet, beginnt man mit dem Eintragen; dies geschieht Stück für Stück, mit dem nächsten stets wartend, bis das vorherige fast gelöst ist. Sobald sich Krusten von Natriumamylat auszuscheiden beginnen, gibt man, ohne die Reaktion zu unterbrechen, durch den Kühler 50 g Amylalkohol nach und setzt das Eintragen von Natrium fort, bis gegen Ende des Prozesses eine nochmalige Zugabe von 50 g Amylalkohol infolge Amylatausscheidung erforderlich wird. Nach Verlauf von etwa fünf Stunden ist sämtliches Natrium gelöst; man gießt nun das Reaktionsprodukt noch heiß, ehe es erstarrt, in ein etwa 500 ccm Wasser enthaltendes Becherglas, rührt gut um, bringt die Lösung in einen geräumigen Rundkolben und destilliert den Amylalkohol mit Wasserdämpfen ab. Sodann neutralisiert man nach dem Erkalten die Flüssigkeit annähernd mit Salzsäure und fällt durch Einleiten von Kohlensäure das Reaktionsprodukt aus. Nach dem Absaugen bringt man es auf Ton; da es meist gefärbt ist, krystallisiert man es zweckmäßig unter Zusatz von Tierkohle aus Ligroin um und behandelt das sich zuerst ausscheidende, immer noch gelb gefärbte Produkt in derselben Weise nochmal für sich. Das o-Methoxy-p'-oxy-dibenzyl krystallisiert aus Ligroin in farblosen

langen Nadeln vom Schmelzpunkt 63°; es ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Analyse stimmte auf die Formel:



0.1221 g Subst.: 0.3538 g CO_2, 0.0773 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O_2$. Ber. C 78.9, H 7.0.

Gef. „ 79.02, „ 7.08.

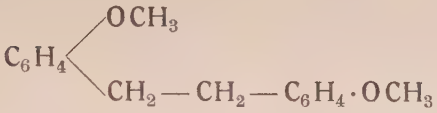
Da, wie schon erwähnt, die Reduktion anfangs des öfteren gar nicht gelingen wollte, suchte ich nach einem Mittel, das vielleicht leichter und sicherer zum Ziele führte. Da man mit Platinmoor[1]) in ätherischer Lösung vielfach Erfolge erzielt hat, die man mit keinem anderen Reduktionsmittel erreichen konnte, so stellte ich nach dieser Methode auch mit dem obigen Stilben Versuche folgendermaßen an:

1 g des Stilbens wurde in einem weiten Reagensglas in 10 g Äther gelöst und dieser Lösung 2 g Platinmoor zugegeben. Das Glas wurde mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, in dessen eine Öffnung ein langes Steigrohr eingesetzt wurde, während die andere Öffnung zur Aufnahme des bis fast auf den Boden des Glases reichenden Einleitungsrohres diente. Nun wurde ein langsamer Wasserstoffstrom durch die Lösung geleitet und zwar so, daß das Gas fortwährend mit dem auf dem Boden des Gefäßes liegenden Platinmoor in Berührung kam; da nach sechstägigem Ein-

[1]) Ber. 41, 1475, 2199 (1908).

leiten noch kein Erfolg zu verzeichnen war, änderte ich die Bedingungen, indem ich Alkohol als Lösungsmittel verwandte und die Lösung während des Einleitens auf dem Wasserbad erhitzte; leider blieb der Versuch auch unter diesen Bedingungen vollkommen resultatlos.

o-Methoxy-p'-methoxy-dibenzyl.



2 g des o-Methoxy-p'-oxy-dibenzyls werden in 5 g 10 %iger Natronlauge gelöst und die Lösung mit 1 g Dimethylsulfat versetzt. Unter häufigem Umschütteln trübt sich die Flüssigkeit stark milchig und wird, da das Reaktionsprodukt zunächst ölig bleibt, einige Zeit auf Eis gestellt. Sehr bald sammelt sich der methylierte Körper am Boden in fester Form, wird abgesaugt, ausgewaschen und nach dem Trocknen auf Ton aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; er bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 45°, löslich in allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln.

Die Analyse stimmte auf obige Formel;

0.1121 g Subst.: 0.3259 g CO_2, 0.0756 g H_2O.

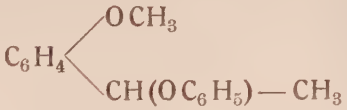
$C_{16}H_{18}O_2$. Ber. C 79.3, H 7.4.

Gef. 79.29, „ 7.54.

Der Körper ist, wie die Mischprobe bewies, identisch mit der Verbindung, die Voigt[1]) durch Reduktion

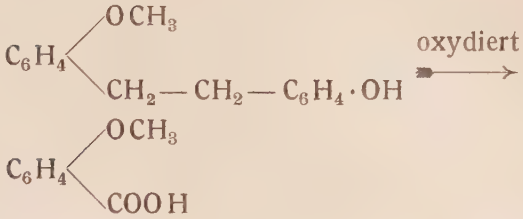
[1]) Voigt, Inaug.-Diss. Rostock 1908.

des methylierten Werner schen Körpers mittels Äthylalkohol und Natrium dargestellt hat; Voigt legte ihm irrtümlicherweise die Formel



bei.

Oxydation des o-Methoxy-p'-oxy-dibenzyls zur o-Methoxybenzoesäure.



Bei Ausführung dieses Versuches hielt ich den oben bezeichneten Körper noch für ein o-Oxy-phenoxy-hydrostyrol und hoffte, durch Oxydation desselben zur bekannten α-Phenoxypropionsäure zu gelangen und so den Beweis für die Richtigkeit der dem Körper von Voigt zuerkannten Konstitutionsformel zu erbringen.

Die Oxydation wurde in folgender Weise ausgeführt: 5 g des reduzierten Werner schen Körpers wurden in einem Rundkolben in 15 g 10 %iger Natronlauge gelöst und unter beständigem Umschütteln eine Lösung von 31,6 g Kaliumpermanganat in 600 g Wasser allmählich zugegeben. Das Gemisch wurde auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler bis zur Entfärbung gekocht,

was etwa eine Stunde in Anspruch nahm; nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert und der ausgeschiedene Braunstein durch Zugabe von wässriger schwefliger Säure zerstört. Aus der sauren Flüssigkeit schieden sich nach kurzer Zeit Flocken der durch Oxydation entstandenen Säure aus; da jedoch der größte Teil der letzteren in Lösung blieb, wurde die Flüssigkeit mit Kochsalz übersättigt und dann mehrere Male ausgeäthert. Das nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Öl wurde mit Sodalösung aufgenommen, die Lösung zur Entfernung etwa vorhandener Phenole und Verunreinigungen ausgeäthert und filtriert; darauf wurde mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb die nun bereits ziemlich reine Säure zunächst in öliger Form, wurde aber beim Erkalten sehr bald krystallin; sie wurde auf Ton abgepreßt und krystallisierte aus Ligroin in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 101°. Sie ist in Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln reichlich löslich; die Ausbeute an reiner Säure betrug etwa 1,2 g.

Eine mit hergestellter α-Phenoxypropionsäure, deren Schmelzpunkt in der Literatur[1]) mit 115—116° angegeben ist, angestellte Mischprobe ergab eine Depression von über 20°, so daß eine Identität der beiden Säuren, wie erwartet wurde, ausgeschlossen war; ein gleiches Resultat lieferte die Mischprobe mit β-Phenoxypropionsäure, die noch in Betracht kommen konnte

---

[1]) Bischoff, Ber. 33, 925 (1900).

und nach Literaturangaben[1]) bei 98° schmilzt, so daß auch die Möglichkeit der Identität dieser Säure mit der erhaltenen fallen gelassen werden mußte.

Die bei der Oxydation entstandene Säure zeigte sich, in Aceton gelöst, gegen eine verdünnte acetonische Kaliumpermanganatlösung völlig beständig, mußte also gesättigter Natur sein; die Analyse ergab folgende Werte:

0.1291 g Subst.: 0.3004 g CO_2, 0.0618 g H_2O;

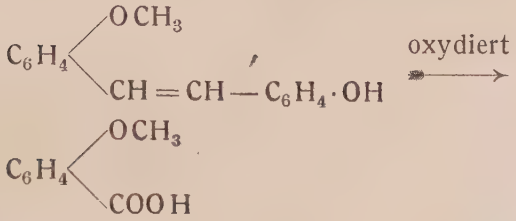
daraus berechnet sich die Zusammensetzung: 63,46 % C, 5,35 % H.

Zu einer Aufklärung der Konstitution der Säure gelangte ich zunächst nicht, erkannte aber kurze Zeit nach obigem Versuche, durch die Übereinstimmung der Schmelzpunkte stutzig gemacht, die Identität der vorliegenden Säure mit der von Voigt durch Oxydation des Werner schen Körpers erhaltenen, irrtümlicherweise für ungesättigt angesprochenen Säure; im weiteren Verlauf der Untersuchungen erkannte ich sie schließlich durch Mischprobe der Säuren selbst, wie ihrer Amide, als o-Methoxybenzoesäure, die mit der empirischen Formel $C_8H_8O_3$ einen Gehalt von 63,2 % C und 5,2 % H verlangt, so daß die oben angegebene Analyse stimmt.

---

[1]) Bischoff, Ber. 33, 928 (1900).

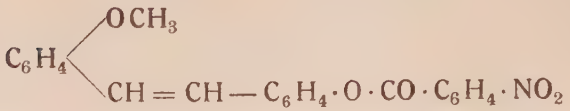
Oxydation des Wernerschen Körpers.



Die Oxydation dieser Verbindung, deren Konstitution bei Anstellung des Versuchs noch nicht bekannt war, wurde in der gleichen Weise wie die eben beschriebene des Reduktionsproduktes ausgeführt; auf 5 g des Wernerschen Körpers wurden 32,2 g Kaliumpermanganat angewendet. Die Säure entsteht hier in bedeutend schlechterer Ausbeute und das Reaktionsprodukt verschmiert stark; nach dem beim vorigen Versuch angegebenen Verfahren gelingt jedoch ihre Reinigung und wenn man beim Umkrystallisieren aus Ligroin Tierkohle zusetzt, erhält man sie schließlich in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 101°.

Die Oxydation ist bereits von Voigt ausgeführt worden, doch verkannte dieser den Charakter der entstandenen Säure vollständig, indem er sie für eine α-Phenoxyacrylsäure hielt; in Wirklichkeit ist sie identisch mit der beim vorigen Versuch erhaltenen und infolgedessen auch mit der o-Methoxybenzoesäure, wie die Mischprobe bewies; eine Analyse dieser Säure wurde daher nicht mehr ausgeführt.

p-Nitrobenzoylderivat des Wernerschen Körpers.



Oben bezeichnete Verbindung wurde zum Zwecke der Bestimmung der Anzahl der in dem Wernerschen Körper vorhandenen Hydroxylgruppen hergestellt.

Es wurde in folgender Weise verfahren: 2,1 g des Wernerschen Körpers wurden in 5 g 10 %iger Natronlauge gelöst, der Lösung 1,8 g im Mörser fein zerriebenes, aus p-Nitrobenzoesäure und Phosphorpentachlorid hergestelltes p-Nitrobenzoylchlorid zugegeben und die Mischung in einem verschlossenen Kölbchen unter häufigem Umschütteln 24 Stunden sich selbst überlassen. Die Reaktion geht verhältnismäßig langsam vor sich; das am Boden des Gefäßes in Form eines goldgelben Pulvers sich sammelnde Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, zunächst mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung noch vorhandenen Phenolkörpers, sodann mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet; es krystallisiert aus reinem Eisessig in Form glänzender, goldgelber Blättchen vom Schmelzpunkt 148° und ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther, in der Wärme reichlich löslich.

Stickstoffbestimmung:

0.1210 g Subst.: 4.15 ccm N (13°, 752 mm);

dies Resultat entspricht einem Stickstoffgehalt von

4,05 % und stimmte somit für das Vorhandensein von nur einer Hydroxylgruppe in dem fraglichen Körper.

Auch eine Kohlenwasserstoffbestimmung wurde ausgeführt;

0.4444 g Subst.: 1.1480 g CO_2, 0.1820 g H_2O;

daraus berechnet sich das Resultat:

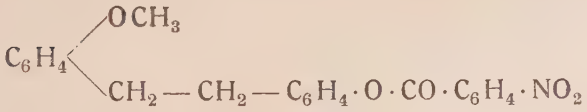
70,45 % C und 4,58 % H.

Im weiteren Verlauf der Arbeit stellte sich für die Verbindung die oben angegebene Konstitution heraus; der Körper besitzt die theoretische Zusammensetzung:

3,75 % N, 70,4 % C, 4,53 % H, 21,32 % O,

so daß obige Analysen auf die angegebene Formel stimmen.

p-Nitro-benzoylderivat des reduzierten Wernerschen Körpers.



Dieses Derivat des o-Methoxy-p'-oxy-dibenzyls wurde zum gleichen Zweck hergestellt, wie das eben beschriebene des entsprechenden Stilbens; durch Bestimmung des Stickstoffgehalts sollte auch hier die Hydroxylgruppenzahl des Körpers, dessen Konstitution zurzeit noch nicht feststand, ermittelt werden.

Die Herstellung geschah, wie folgt:

2,1 g des reduzierten Wernerschen Körpers wurden in 5 g 10 %iger Natronlauge gelöst und die

Lösung mit 1,8 g fein zerriebenem p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Da die Umsetzung auch hier nur sehr langsam vor sich geht, läßt man unter öfterem Umschütteln ca. 24 Stunden stehen; das cremefarbene Reaktionsprodukt scheidet sich allmählich am Boden ab, wird abgesaugt, mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet; aus Eiessig krystallisiert es in cremegelben Blättchen vom Schmelzpunkt 135°. Es ist in Alkohol, Äther, Ligroin schwer, in Benzol, Toluol, Xylol leichter löslich.

Stickstoffbestimmung:

0.1390 g Subst.: 4.60 ccm N (11°, 754 mm);

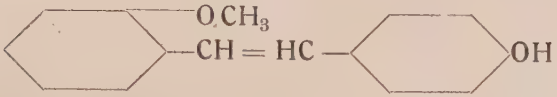
mithin sind 3,94 % N gefunden, welches Resultat für das Vorhandensein von einer Hydroxylgruppe in dem Reduktionsprodukt des Wernerschen Körpers sprach.

Die im weiteren Verlauf der Arbeit festgestellte Konstitutionsformel verlangt einen Stickstoffgehalt von 3,71 %, so daß die obige Analyse stimmt.

Oxydation des methylierten Wernerschen Körpers.

Nachdem ich festgestellt hatte, daß der Wernersche Körper und das Reduktionsprodukt desselben bei der Oxydation die gleiche Säure lieferten und letztere als o-Methoxybenzoesäure identifiziert hatte, begann ich an der Entalkylierung des Methylcumarsäurerestes durch den bei der Kondensation entweichenden Bromwasserstoff zu zweifeln und gelangte aus im theoretischen

Teil angeführten Gründen zu der Ansicht, es in dem Werner schen Körper mit einer Verbindung der Formel



zu tun zu haben. Letztere entsprach tatsächlich dem gesamten Verhalten des Körpers und so stellte ich, nach Beweisen für meine Annahme suchend, obigen Versuch an, in der Hoffnung, als Oxydationsprodukt neben der o- auch die p-Methoxybenzoesäure zu erhalten.

Der Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt:

4 g des methylierten Werner schen Körpers wurden in etwa 50 g Wasser suspendiert und in einem Rundkolben, welcher zum Durchschicken eines Wasserdampfstromes und zur gleichzeitigen Aufnahme eines Scheidetrichters bereits fertig hergerichtet war, auf dem Drahtnetz erhitzt. Kurz, bevor das Wasser siedet, schmilzt der Methyläther und bleibt beim Sieden in Form kleinster Öltropfen in dem Wasser verteilt. Durch das siedende Gemisch wurde nun ein lebhafter Wasserdampfstrom geleitet; gleichzeitig wurde eine Lösung von 3,5 g Kaliumpermanganat in 100 g Wasser aus einem Scheidetrichter langsam zugegeben. Ich hoffte, auf diese Weise, indem ich mit der berechneten Menge Permanganat vorsichtig oxydierte, die zu erwartenden Aldehyde als Zwischenprodukt isolieren zu können, mußte jedoch davon absehen; obwohl das Oxydationsgemisch deutlich wahrnehmbar nach Anisaldehyd roch, war derselbe im Destillat nicht nachzuweisen. So ließ

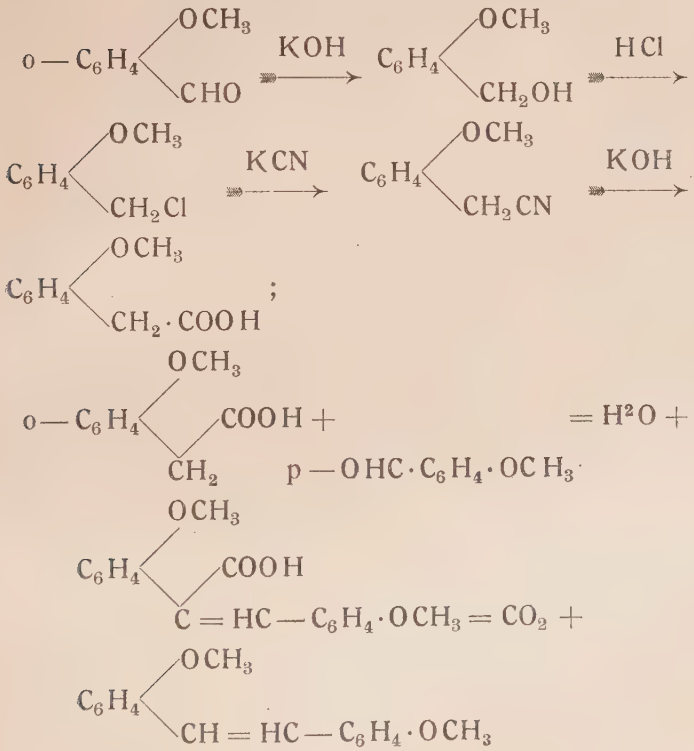
ich den Dampfstrom fort, setzte noch 4 g Kaliumpermanganat zu und erhitzte das Oxydationsgemisch weiter. Der Methyläther wurde nur sehr langsam angegriffen; nach etwa 2stündigem Erhitzen waren die Öltröpfchen nahezu verschwunden. Nun ließ ich erkalten, beseitigte den ausgeschiedenen Braunstein mit Hilfe von wässriger, schwefliger Säure und saugte die in Flocken allmählich abgeschiedene Säure ab. Da aus dem Filtrat nach kurzem Stehen noch weitere Mengen Säure ausfielen, wurde letzteres mehrere Male ausgeäthert. Die zuerst ausgeschiedene Säure zeigte nach dem Trocknen auf Ton den Schmelzpunkt 180°; aus verdünntem Alkohol krystallisierte sie in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 184°; eine mit Anissäure, deren Schmelzpunkt in der Literatur[1]) mit 184° angegeben ist, angestellte Mischprobe zeigte keine Depression.

Die zweite, durch Ausäthern gewonnene Säuremenge zeigte nach dem Abdestillieren des Äthers und dem Trocknen auf Ton einen sehr unscharfen Schmelzpunkt; sie sinterte bei etwa 90° und schmolz erst bei etwa 140° vollkommen. Sie wurde in wenig heißem Wasser gelöst; beim Erkalten krystallisierte noch eine kleine Menge p-Methoxybenzoesäure vom Schmelzpunkt 184° aus. Die nach dem Absaugen zurückbleibende Mutterlauge wurde eingedampft, bis sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Öltröpfchen abzuscheiden begannen; nach dem Erkalten krystallisierte in farblosen, derben Tafeln eine zweite Säure aus, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Sie zeigte

[1]) Beilstein II, 1525.

zunächst den Schmelzpunkt 98°; um sie völlig rein zu erhalten, wurde sie aus Ligroin umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 101° stieg. Bei der mit o-Methoxybenzoesäure angestellten Mischprobe trat keine Depression ein, so daß die Identität der beiden Säuren feststand; es war also die Oxydation des methylierten W e r n e r schen Körpers so verlaufen, wie erwartet wurde, und es hatte sich somit die für ihn angenommene Konstitutionsformel als richtig herausgestellt.

Synthese des methylierten Wernerschen Körpers.



o-Methoxybenzylalkohol.

200 g käuflichen Salicylaldehyds wurden in alkalischer Lösung mittels Dimethylsulfat in o-Methoxybenzaldehyd übergeführt; Ausbeute an reinem, destilliertem Produkt: 140 g.

140 g o-Methoxybenzaldehyd wurden in einem verschließbaren Gefäß mit einem großen Überschuß konzentrierter Kalilauge und zwar mit einer Lösung von 126 g Kaliumhydroxyl in 60 g Wasser (ca. $67^3/_4$ %iger Lauge) zusammengebracht; das Gemisch wurde bis zum Schmelzen des Aldehyds schwach erwärmt und kräftig durcheinandergeschüttelt, so daß eine haltbare Emulsion entstand. Für das Zustandekommen der letzteren ist die genaue Konzentration der Lauge unbedingt erforderlich; sollte beim Durcheinanderschütteln, wie öfters beobachtet wurde, heftige Selbsterwärmung eintreten, so kühlt man durch Einstellen in kaltes Wasser, da zu hohe Temperatur während der Reaktion die Ausbeute an Alkohol ungünstig beeinflußt. Die Emulsion wurde bei einer Temperatur von etwa 30°, zweckmäßig in der Nähe eines Ofens, längere Zeit sich selbst überlassen. Nach etwa 24 Stunden wurde eine kleine Probe des Gemisches mit viel Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Ätherrückstand mit Natriumbisulfitlösung kräftig geschüttelt; es trat sehr bald eine starke krystalline Fällung ein, die für das Vorhandensein von noch viel unverändertem Aldehyd sprach. Eine nach 36 Stunden entnommene Probe enthielt nur noch wenig des letzteren; nach Verlauf von 48

Stunden war kein Aldehyd mehr nachweisbar. Nun wurde das Reaktionsgemisch mit viel Wasser verdünnt, schwach erwärmt, bis alles Kaliumsalz der o-Methoxybenzoesäure in Lösung gegangen war und das teils an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende, teils am Boden des Gefäßes befindliche Öl mit Äther aufgenommen. Der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende o-Methoxybenzylalkohol wurde, um noch vorhandene Spuren von Aldehyd zu entfernen, mit wässriger Natriumbisulfitlösung unter häufigem Umschütteln 2 Stunden bei Seite gestellt; alsdann wurde wieder mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Natronlauge, darauf mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Öl wurde fraktioniert destilliert und der nach Literaturangaben[1]) bei 245—255° übergehende o-Methoxybenzylalkohol für sich aufgefangen; Ausbeute an reinem Produkt: 54 g.

o-Methoxybenzylchlorid.

54 g o-Methoxybenzylalkohol wurden nach den Angaben von P s c h o r r[1]) durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas bis zur Sättigung unter starker Kühlung in das Chlorid übergeführt. Während des Einleitens trennte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; das oben befindliche Chlorid wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Ab-

[1]) Ber. 33, 165 (1900).

destillieren des Äthers wurde im Vacuum destilliert und das reine Chlorid bei 11 mm Druck und 110—112° aufgefangen; es krystallisierte über Nacht. Ausbeute: 30 g.

o-Methoxybenzylcyanid.

Das o-Methoxybenzylchlorid wurde, ebenfalls nach den Angaben von Pschorr[1]), durch Behandlung mit Cyankalium in das Cyanid übergeführt.

30 g o-Methoxybenzylchlorid wurden im Rundkolben in 240 g absolutem Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 15 g 100 %igem Kaliumcyanid in 18 g Wasser versetzt und das Gemisch 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf wurde der Alkohol abdestilliert, der breiige Rückstand mit einer zur Lösung des abgeschiedenen Chlorkaliums genügenden Menge Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende Rückstand im Vacuum destilliert. Das reine Cyanid ging bei 11 mm Druck und 110—150° über und krystallisierte beim Abkühlen; Ausbeute 14,5 g.

Kondensationsversuche des o-Methoxybenzylcyanids mit Anisaldehyd.

Nach den Angaben von Frost[2]), welcher Benzylcyanid mittels Natriumäthylatlösung mit Anisaldehyd

[1]) Ber. 33, 165 (1900).
[2]) Frost, Annalen 250, 157.

kondensierte, versuchte ich, das o-Methoxybenzylcyanid mit Anisaldehyd in Reaktion zu bringen.

2,1 g o-Methoxybenzylcyanid wurden in 1,9 g Anisaldehyd gelöst und mit 2 ccm einer konzentrierten, farblosen Natriumäthylatlösung versetzt; nach kurzem Stehen war das Gemisch zu einer krümligen Masse erstarrt. Letztere wurde mit wenig Alkohol verrieben; dabei ging fast alles in Lösung, ein kleiner in Alkohol schwerlöslicher Rückstand verschwand auf Zusatz von Wasser und bestand aus anissaurem Natrium, welches infolge der oxydierenden Wirkung des Natriumäthylats auf den Anisaldehyd entstanden war. Mithin war eine Kondensation nicht eingetreten.

Versuche, durch Anwendung von Wärme die Reaktion einzuleiten oder an Stelle von Natriumäthylat Piperidin, Triaethylamin, Natriumamid etc. als Kondensationsmittel anzuwenden, führten zum gleichen Ergebnis; sie gelangen meist mit dem Benzylcyanid und Anisaldehyd, blieben jedoch bei Anwendung des o-Methoxybenzylcyanids, wohl infolge der sterischen Hinderung der o-Methoxygruppe, erfolglos.

o-Methoxyphenylessigsaures Natrium.

12,5 g o-Methoxybenzylcyanid wurden mit einem Überschuß, und zwar mit 100 g 15 %iger alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entwich; die Verseifung, die nur langsam vor sich geht und die P s c h o rr[1])

[1]) Ber. 33, 165 (1900).

in Druckflaschen vornimmt, war nach etwa 6 Stunden eingetreten. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Salzsäure angesäuert; die o-Methoxyphenylessigsäure schied sich fast augenblicklich krystallin ab, wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet und noch einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 8,5 g. Schmelzpunkt 124°.

Die Säure wurde nun mit der berechneten Menge = 2,7 g Natriumcarbonat versetzt, mit wenig Wasser in Lösung gebracht und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde im Ofen bei 120 bis 125° 10 Stunden lang getrocknet. Ausbeute an Natriumsalz 9,5 g.

α-o-Anisyl-p-methoxyzimmtsäure.

9,5 g o-Methoxyphenylessigsaures Natrium wurden mit der berechneten Menge = 6,8 g Anisaldehyd und 47,5 g Essigsäureanhydrid 40 Stunden im Ölbad auf 120—125° erhitzt; bei einem Vorversuch, bei welchem ich das Gemisch 24 Stunden auf dem Wasserbad reagieren ließ, war die Kondensation nur in sehr geringem Maße vor sich gegangen. Das Reaktionsprodukt war stark braun gefärbt; es wurde, um das Essigsäureanhydrid zu zerstören, mit Wasserdampf destilliert, wobei sich eine zunächst ölige, allmählich fest werdende Masse abschied. Letztere wurde abgesaugt und mit Sodalösung in der Hitze ausgezogen; die Lösung wurde ausgeäthert und angesäuert, wobei die erwartete Säure krystallin ausfiel. Da sie noch etwas gelb gefärbt war,

wurde sie in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht; sie krystallisierte aus Alkohol oder Eisessig in fast weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 191° und ist in Lösungsmitteln nicht sehr löslich, z. B. schwer löslich in Äther, etwas leichter in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform.

Ausbeute ca. 9,8 g.

0.1555 g Sbst.: 0.4100 g CO_2, 0.0795 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.8, H 5.6.

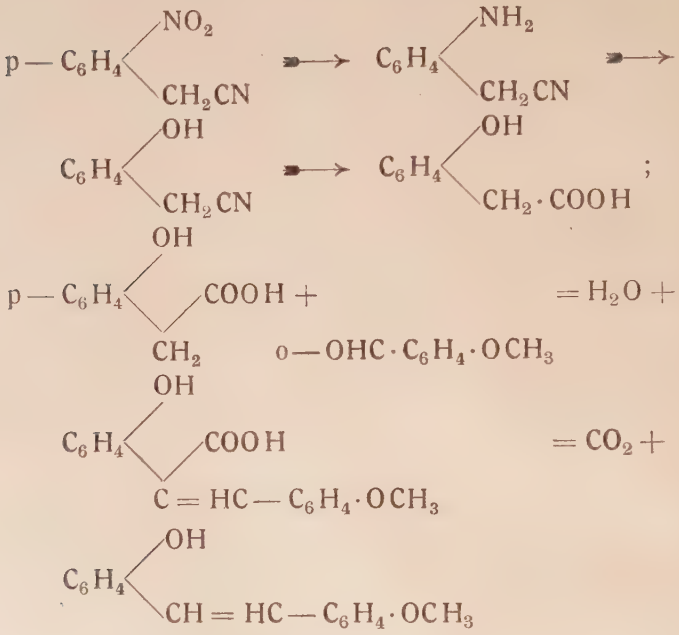
Gef. „ 71.91, „ 5.71.

Abspaltung von Kohlendioxyd aus der α-o-Anisyl-p-methoxyzimmtsäure.

2 g der Säure wurden mit ebensoviel Natronkalk im Mörser innig gemischt, darauf in einem kleinen Fraktionskolben mit weitem, säbelförmig gebogenem Ansatzrohr der trocknen Destillation unterworfen. In dem Ansatzrohr sammelte sich ein mit Öltropfen durchsetztes, wässeriges Destillat; dasselbe wurde mit Äther in ein Schälchen gespült und der Äther auf dem Wasserbad verdunstet. Beim Reiben wurden die zurückbleibenden Öltropfen fest; sie waren sodaunlöslich und krystallisierten aus Alkohol in blau fluoreszierenden Blättchen vom Schmelzpunkt 93°.

Die blaue Fluoreszenz, wie der Schmelzpunkt stimmten für die Identität des Körpers mit dem methylierten W e r n e r schen Körper; eine Mischprobe der beiden Substanzen zeigte keine Schmelzpunktdepression, mithin war die Synthese gelungen.

Zweite Synthese des Wernerschen Körpers.



p-Nitrobenzylcyanid.

Die Herstellung des p-Nitro-, p-Amino- und p-Oxybenzylcyanids geschah nach den Angaben von Pschorr[1]).

50 g Benzylcyanid wurden aus einem Scheidetrichter unter fortwährendem Umrühren mit der Turbine und unter Kühlung mit Eis tropfenweise zu 600 g rauchender Salpetersäure zugegeben, wobei die Temperatur 7° nicht übersteigen darf; das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen und der nach mehrstündigem Stehen abgeschiedene Krystallbrei abgesaugt. Nach dem

[1]) Pschorr, Ber. 33. 170. (1900).

Trocknen auf Ton und zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol resultierte reines p-Nitrobenzylcyanid in fast farblosen Nadeln. Schmelzpunkt 117°.

Ausbeute ca. 40 g.

p-Aminobenzylcyanid.

20 g p-Nitrobenzylcyanid wurden im dickwandigen Stutzen in 250 ccm Alkohol gelöst, 28,0 g granuliertes Zinn zugesetzt und aus einem Scheidetrichter, zweckmäßig unter fortwährendem Rühren mit der Turbine 125 ccm konz. Salzsäure allmählich zugegeben; die Temperatur wurde durch öfteres Kühlen mit Wasser unterhalb 25° gehalten. Als alles Zinn nahezu gelöst war, was ca. 3 Stunden in Anspruch nahm, wurde der Stutzen auf ein Wasserbad gesetzt und der Alkohol bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur unter fortwährendem Rühren verjagt, bis das Zinndoppelsalz der Base auszukrystallisieren begann; letzteres wurde durch Wasserzusatz wieder in Lösung gebracht, dann wurde mit Natronlauge übersättigt, wobei keine Rotfärbung der Flüssigkeit auftreten darf, und die in Freiheit gesetzte, an der Oberfläche in Form von Öltropfen schwimmende Base mit Äther aufgenommen. Das nach dem Verdunsten des Äthers krystallin hinterbleibende Reaktionsprodukt wurde auf Ton abgepreßt; ein Umkrystallisieren erschien für die Weiterverarbeitung nicht notwendig. Ausbeute 16 g.

p-Oxybenzylcyanid.

16 g p-Aminobenzylcyanid wurden im Becherglas in einer Mischung von 500 g Wasser und 75 g konzen-

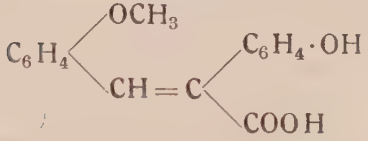
trierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt; während des Siedens wurden aus einem Scheidetrichter 8,8 g Natriumnitrit, gelöst in 15 g Wasser, langsam zugegeben. Noch heiß wurde die Flüssigkeit, um ausgeschiedene Harze zu entfernen, durch ein angefeuchtetes Filter gegossen und nach dem Erkalten mehrere Male ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb das p-Oxybenzylcyanid als braun gefärbter Krystallkuchen; es wurde nach dem Abpressen auf Ton roh weiterverarbeitet. Ausbeute 12 g.

p-Oxyphenylessigsaures Natrium.

12 g p-Oxybenzylcyanid wurden mit 75 g 10 %iger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt; nach 4 Stunden war die Verseifung erfolgt. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Salzsäure angesäuert; die zunächst ölig abgeschiedene, sehr bald krystallin werdende Säure wurde abgesaugt und nach dem Abpressen auf Ton aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 148°. Ausbeute 8,5 g.

8,5 g der Säure und 2,9 g Natriumcarbonat wurden in wenig Wasser gelöst, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und das zurückbleibende p-Oxyphenylessigsaure Natrium 10 Stunden lang im Ofen bei 115 bis 120° getrocknet. Ausbeute an trocknem Salz: 10 g.

α-p-Oxyphenyl-o-methoxy-zimmtsäure.



10 g p-Oxyphenylessigsaures Natrium wurden mit der berechneten Menge = 7,8 g o-Methoxybenzaldehyd und 50 g Essigsäureanhydrid am Steigrohr im Ölbad 40 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids mit Wasserdampf destilliert und der nicht gelöste Anteil, der zunächst ölig war, beim Destillieren jedoch sehr bald erstarrte, abgesaugt. Er wurde mit Sodalösung ausgekocht und die Lösung ausgeäthert; beim Ansäuern fiel die Säure sofort krystallin, doch noch stark braun gefärbt, aus. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und in Eisessig in der Wärme gelöst. Beim Versetzen dieser heißen Lösung mit Wasser fiel zunächst der braune Farbstoff schmierig aus; er wurde durch ein angefeuchtetes Filter schnell abfiltriert und das Filtrat, das nur noch schwach gelb gefärbt war, der Krystallisation überlassen. Die Säure krystallisierte in Nadeln, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle fast farblos wurden; sie ist in Alkohol in der Wärme reichlich, in Benzol wenig, in Ligroin, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform fast garnicht löslich. Schmelzpunkt 202°.

Ausbeute: 8 g.

0.1453 g Subst.: 0.3778 g CO_2, 0.0685 g H_2O.
$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.1, H 5.18.
Gef. „ 70.91, „ 5.27.

Abspaltung von Kohlendioxyd aus der α-p-Oxyphenyl-o-methoxyzimmtsäure.

Die Abspaltung von Kohlendioxyd wurde auch hier durch Destillation der mit gleicher Menge Natronkalk innig gemischten Säure im Fraktionskölbchen mit säbelförmigem Ansatz vorgenommen. Das nur sehr wenige kleine Öltröpfchen enthaltende wässerige Destillat wurde mit Äther in ein Krystallisierschälchen gespült; die nach Verdunstung des Äthers hinterbleibenden Öltröpfchen erstarrten beim Reiben, wurden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper krystallisierte in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 149°; eine Mischprobe mit dem Werner schen Körper ergab keine Depression, wodurch die Identität der Verbindungen erwiesen war.

Daß bei diesem Versuch die Ausbeute eine sehr geringe war, erklärt sich wohl dadurch, daß das entstehende o-Methoxy-p'-oxy-stilben zum größten Teil, an Natronkalk gebunden, zurückgehalten wurde; methylierte man daher die Säure und spaltete aus der erhaltenen

α-p-Methoxyphenyl-o-methoxyzimmtsäure

in gleicher Weise Kohlendioxyd ab, so resultierte in

guter Ausbeute der methylierte W e r n e r sche Körper, das o-Methoxy-p'-methoxy-stilben, vom Schmelzpunkt 93°.

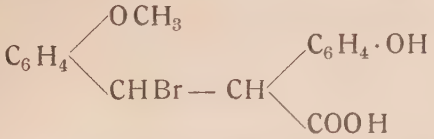
Die Analyse der bei 198° schmelzenden α-p-Methoxyphenyl-o-methoxyzimmtsäure, die aus Alkohol oder Eisessig in mikroskopisch kleinen, rechteckigen Täfelchen krystallisiert und in Äther sehr schwer, in heißem Alkohol leichter löslich ist, ergab folgende Werte:

0.1405 g Subst.: 0.3698 g CO_2, 0.0711 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.8, H 5.6.

Gef. „ 71.78, „ 5.66.

α-p-Oxyphenyl-β-brom-o-methoxyhydrozimmtsäure.



20 g Methylcumarsäuredibromid und 20 g Phenol wurden in einer Porzellanschale innig gemischt und unter fortwährendem Umrühren auf dem siedenden Wasserbad kondensiert. Sowie die heftige Bromwasserstoffentwicklung nachließ und das Reaktionsgemisch zu erstarren begann, wurde die Reaktion durch Zusatz einer größeren Menge kalten Wassers unterbrochen und die krümelige Masse abgesaugt. Nachdem sie auf der Nutsche zunächst mit größeren Mengen kalten, dann mit heißem Wasser ausgewaschen worden war, wurde sie auf dem siedenden Wasserbad in genügender Menge Eisessig gelöst und der Krystallisation über-

lassen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde die Säure in farblosen rhombischen Täfelchen erhalten, die bei schnellem Erhitzen bei 185—186°, bei langsamem Erhitzen bis 2° früher schmelzen. Ausbeute: 13,7 g = ca. 65 % der Theorie.

0.2365 g Subst.: 0.1250 g Agbr.

$C_{16}H_{15}O_4Br$. Ber. Br 22.7.

Gef. „ 22.49.

Es ist erforderlich, zum Zweck des Umkrystallisierens die Säure nur bei Wasserbadtemperatur in Eisessig zu lösen, da sie sich bei stärkerem Erhitzen, besonders in konzentrierter Lösung, sehr leicht zersetzt.

Abspaltung von Bromwasserstoff aus der α-p-Oxyphenyl-β-brom-o-methoxyhydrozimmtsäure.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus obiger Säure gelang sehr leicht, doch erhielt ich niemals die entsprechende ungesättigte Säure; stets entstand ein auf keine Weise krystallin zu erhaltendes Säuregemisch, dessen Molekulargewichtsbestimmung für eine bimolekulare Formel sprach, jedenfalls zustandegekommen, indem je zwei Moleküle der bromhaltigen Säure gleichzeitig in Reaktion traten und das Wasserstoffatom des einen mit dem Bromatom des anderen austrat. Die Säure löste sich sehr leicht in Eisessig oder Alkohol und wurde auf Zusatz von Wasser aus diesen Lösungen in öliger oder pulveriger Form abgeschieden; in Benzol, Ligroin, Petroläther war sie weniger löslich. Die Analyse ergab stets wechselnde Zusammensetzung; ein Schmelz-

punkt konnte nicht beobachtet werden, da die Säure sich schon bei Wasserbadtemperatur unter Abgabe von Kohlendioxyd zersetzte. Erhitzte man eine kleine Menge der Säure im Reagensglas bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung und kochte den Rückstand mit Sodalösung aus, so krystallisierte beim Abkühlen das o-Methoxy-p'-oxy-stilben vom Schmelzpunkt 149° aus; dasselbe erhielt man, wenn man den Rückstand aus verdünntem Alkohol krystallisierte.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff wurde auf folgende Methoden ausgeführt:

Die Säure wurde in überschüssiger 10 %iger wässeriger Natronlauge in der Kälte gelöst und einige Stunden beiseite gestellt; beim Ansäuern fiel oben beschriebene halogenfreie Säure aus. Derselbe Versuch ergab in der Siedehitze, auch bei Anwendung alkoholischer Kalilauge, dasselbe Resultat.

Die Säure wurde durch Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäuregas verestert und der Ester nach dem Trocknen in ätherischer Lösung und Verdunsten des Äthers mit alkoholischer Kalilauge verseift; nach dem Versetzen der Lösung mit Wasser fiel beim Ansäuern die Säure gallertig flockig aus, wie beim vorigen Versuch, und war auf keine Weise in krystalline Form zu bringen.

Es wurde noch ein Versuch ausgeführt, indem 2 g der bromhaltigen Säure in überschüssigem Demethylanilin gelöst und die Lösung 2 Stunden auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler erhitzt wurde; nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Versetzen mit Wasser

schied sich ein Öl ab, das bald fest wurde. Der Körper wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet; er krystallisierte aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 149°, war sodaunlöslich und zeigte sich identisch mit dem o-Methoxy-p'-oxystilben. Es hatte also die schwache Base Dimethylanilin auf die bromhaltige Säure in gleicher Weise eingewirkt, wie Sodalösung.

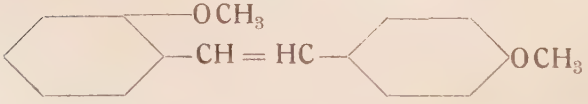
Das mit Hilfe von wässrigem oder alkoholischem Alkali erhaltene halogenfreie Säuregemisch wurde durch wiederholtes Auflösen in Sodalösung und Ausfallen möglichst gereinigt und auf Ton getrocknet; eine mit diesem Präparat ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung führte zu folgendem Resultat:

0,8783 g Substanz, in 8,5 g absolutem Alkohol gelöst, zeigten eine Siedepunktserhöhung von 0,240°; daraus ergibt sich nach der Formel

$$\frac{10{,}33 \cdot 11{,}5}{0{,}240}$$

ein Molekulargewicht von 495,1; berechnetes Molekulargewicht = 522 ($C_{32}H_{26}O_7$).

o-Methoxy-p'-methoxy-stilben.



Diese Verbindung hat W e r n e r[1]) bereits in Händen gehabt, doch wurde sie von ihm für ein p-Methoxy-

[1]) Werner, Ber. 39, 29.

phenylcumaran gehalten; man erhält sie, wenn man das o-Methoxy-p'-oxy-stilben in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat reagieren läßt. Sie krystallisiert aus Alkohol in blau fluoreszierenden Blättchen vom Schmelzpunkt 93°; Werner gab 95° an, ohne die blaue Fluoreszenz, die für große Reinheit spricht, beobachtet zu haben.

0.1327 g Subst.: 0.3901 g CO_2, 0.0798 g H_2O.

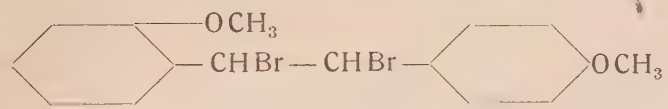
$C_{16}H_{16}O_2$. Ber. C 80.00, H 6.66.

Gef. „ 80.17, „ 6.72.

Werner und Schorndorf fanden:

C 79.4, 79.3. H 6.55, 6.77.

o-Methoxy-p'-methoxy-stilbendibromid.



Das Dibromid des methylierten Wernerschen Körpers wurde nach den Angaben von Voigt, der es für ein o-Methoxy-phenoxy-styrol-dibromid ansprach, dargestellt.

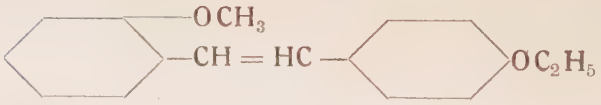
1 g des o-Methoxy-p'-methoxy-stilbens wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Kühlung mit Eis die berechnete Menge Brom = 0,67 g, in Schwefelkohlenstoff gelöst, tropfenweise zugegeben. Zunächst wurde das Brom sehr schnell absorbiert, am Schluß der Reaktion blieb die Lösung gelb gefärbt. Der Schwefelkohlenstoff wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und das entstandene Bromadditionsprodukt

als fast weißes Pulver erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther und Petroläther den Schmelzpunkt 133° zeigte. Es ist in sämtlichen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther und Ligroin, löslich; beim Liegenlassen an der Luft verfärbt es sich nach wenigen Tagen. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad am Rückflußkühler wurde zwar eine Abspaltung von Bromwasserstoff beobachtet, doch gelang es nicht, ein Monobromid zu erhalten.

Die Analyse, die der Zersetzlichkeit des Präparates wegen mit frisch bereiteten Dibromid ausgeführt werden muß, ergab folgende Werte:

0.1290 g Subst.: 0.1212 g AgBr.
$C_{16}H_{16}O_2Br_2$. Ber. Br 40.00.
Gef. „ 39.98.

o-Methoxy-p'-äthoxy-stilben.



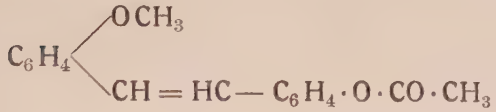
Der Äthyläther des Wernerschen Körpers, den Voigt bereits darstellte, ohne seine Konstitution zu kennen, wurde in gleicher Weise, wie der Methyläther, durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Diäthylsulfat erhalten; er krystallisiert aus Alkohol in wunderbar blau fluoreszierenden breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 70°, um 2° höher, als Voigt angab.

0.1345 g Subst.: 0.3963 g CO_2, 0.0861 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$. Ber. C 80.3, H 7.1.

Gef. „ 80.36, „ 7.16.

Acetylderivat des o-Methoxy-p'-oxy-stilbens.



Die Acetylverbindung wurde nach den Angaben von Werner durch Erhitzen des o-Methoxy-p'-oxy-stilbens mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gewonnen. Beim Eingießen in viel Wasser schied sich das Derivat in großen Flocken ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden; Blättchen vom Schmelzpunkt 102°.

0.1326 Sbst.: 0.3701 g CO_2, 0.0712 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.1, H 6.00.

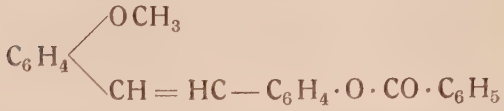
Gef. „ 76.12, „ 6.00.

Werner und Schorndorf fanden:

C 75.39, 75.53. H 5.86, 5.98.

Das Acetylderivat liefert, in Chloroform gelöst und mit der berechneten, in Chloroform gelösten Menge Brom allmählich versetzt, ein Dibromid, das aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 170° besitzt; dasselbe wurde von Voigt bereits dargestellt, jedoch hinsichtlich seiner Konstitution verkannt.

Benzoylderivat des o-Methoxy-p'-oxy-stilbens.



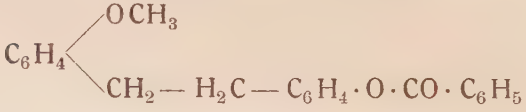
Die Benzoylverbindung des o-Methoxy-p'-oxy-stilbens wurde durch Benzoylierung desselben nach Schotten-Baumann erhalten; sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 123°.

0.3568 g Subst.: 1.0413 g CO_2, 0.1762 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_3$. Ber. C 80.00, H 5.45.

Gef. „ 79.57, „ 5.52.

Benzoylderivat des o-Methoxy-p'-oxy-dibenzyls.



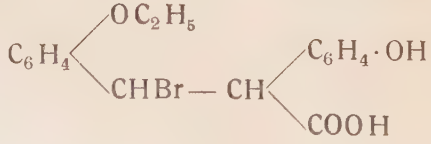
Das o-Methoxy-p'-oxy-dibenzyl lieferte, nach Schotten-Baumann benzoyliert, ein aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierendes Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 69°.

0.0999 g Subst.: 0.2915 g CO_2, 0.0550 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_3$. Ber. C 79.52, H 6.02.

Gef. „ 79.58, „ 6.15.

α-p-Oxyphenyl- β-brom-o-äthoxy-hydrozimmtsäure.



10 g Äthylcumarsäuredibromid vom Schmelzpunkt 156° und 10 g Phenol wurden in der gleichen Weise, wie vorn bei der entsprechenden Methylverbindung angegeben, kondensiert; das Reaktionsprodukt krystallisierte nach gründlichem Auswaschen aus Eisessig in Nadeln, die, rasch erhitzt, den Schmelzpunkt 166° zeigten. Ausbeute: 6,8 g.

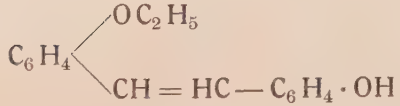
Die Säure verhielt sich gegen Sodalösung oder kleine, zur Neutralisation nicht genügende Mengen Alkali genau so, wie die vorn beschriebene Methylverbindung; die Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2453 g Subst.: 0.2608 g AgBr.

$C_{17}H_{17}O_4Br$. Ber. Br 45.45.

Gef. „ 45.25.

o-Äthoxy-p'-oxy-stilben.



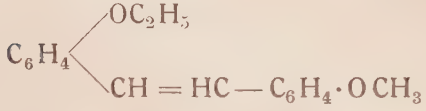
4,5 g der α-p-Oxyphenyl-β-brom-o-äthoxy-hydrozimmtsäure wurden mit überschüssiger Sodalösung in der Kälte zusammengebracht; es entstand sofort eine milchige Trübung unter Abscheidung eines öligen Körpers, der beim längeren Stehen und Reiben mit dem Glasstab allmählich fest wurde. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton krystallisierte er aus Ligroin in blau fluoreszierenden Nadeln vom Schmelzpunkt 107°. Er

ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich. Ausbeute: 3,5 g.

0.1374 g Subst.: 0.4028 g CO_2, 0.0805 g H_2O.
$C_{16}H_{16}O_2$. Ber. C 80.00, H 6.7.
Gef. „ 79.95, „ 6.55.

Die Verbindung ist, obgleich ein Phenol, wie das o-Methoxy-p'-oxy-stilben, in Sodalösung in der Wärme etwas löslich.

o-Äthoxy-p'-methoxy-stilben.



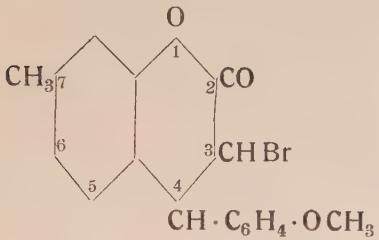
Diese Verbindung, isomer mit dem äthylierten W e r n e r schen Körper. wurde aus dem o-Athoxy-p'-oxystilben durch Behandlung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung hergestellt; sie erstarrte nur langsam und wurde nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton aus Ligroin umkrystallisiert. Blau fluoreszierende, derbe Blättchen.

Schmelzpunkt 60°. Der Körper ist in fast sämtlichen organischen Lösungsmitteln löslich.

0.1792 g Subst.: 0.5271 g CO_2, 0.1144 g H_2O.
$C_{17}H_{18}O_2$. Ber. C 80.3, H 7.1.
Gef. „ 80.22, „ 7.14.

Methylcumarsäuredibromid und m-Kresol.

3-Brom-4-o-anisyl-7-methyl-melilotin.



20 g Methyläthercumarsäuredibromid wurden mit 20 g m-Kresol in einer Porzellanschale innig gemischt und ca. 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt; das dickflüssige Reaktionsgemisch wurde in 50 ccm Eisessig gelöst, die Lösung in eine Krystallisierschale filtriert und mit 25 ccm Wasser versetzt. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich reichlich Krystalle aus; man setzt, wenn die Krystallisation begonnen hat, noch weitere 5 bis 10 ccm Wasser hinzu und überläßt die Flüssigkeit sich selbst. Nach mindestens 24stündigem Stehen wurde abgesaugt und mit wenig verdünntem Eisessig ausgewaschen; die Lösung wurde zur Weiterverarbeitung aufbewahrt. Zur Entfernung von etwa vorhandenem unverändertem Säuredibromid erwärmt man das Bromlakton am besten kurze Zeit mit überschüssiger Sodalösung; nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Ton schmilzt es bei etwa 115°, aus mäßig verdünntem Eisessig umkrystallisiert, erhält man die Substanz in quadratischen und rechteckigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 123°.

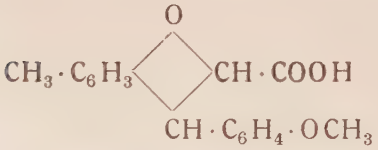
Sie ist in Aceton, Alkohol, Benzol in der Wärme reichlich, in Ligroin und Petroläther wenig, in Sodalösung gar nicht löslich. Ausbeute: ca. 6 g.

0.4185 g Subst.: 0.2280 g AgBr.

$C_{17}H_{15}O_3Br$. Ber. Br. 23.06.

Gef. „ 23.18.

2-o-Anisyl-5-methyl-1-cumaranilsäure.



6 g des eben beschriebenen Melilotins wurden mit überschüssiger ca. 15 %iger wässriger Natronlauge 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt; die ev. auf Zusatz von Wasser klar werdende gelbe Lösung wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Die halogenfreie Säure fiel als schmierige Masse aus, die nach mehrstündigem Stehen fest wurde; sie wurde nach dem Absaugen und Auswaschen auf Ton getrocknet und bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, rhombische Täfelchen vom Schmelzpunkt 199°. Ausbeute ca. 3 g. Sie ist in Alkohol, Aceton und Benzol in der Wärme mäßig löslich und fluoresziert in sehr reinem Zustande schwach bläulich. Die Säure bildet ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Natriumsalz; aus wässriger alkalischer Lösung wird auf Zusatz von starker Natronlauge das Natriumsalz gefällt.

0.1529 g Sbst.: 0.4033 g CO_2, 0.0803 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.8, H 5.6.

Gef. „ 71.94, „ 5.87.

Piperidid der 2-o-Anisyl-5-methyl-1-cumaranilsäure.

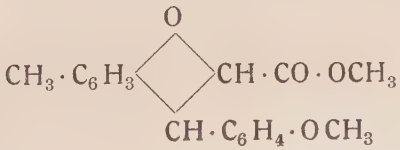
Gelegentlich von Versuchen, durch mehrstündiges Erhitzen der Säure im Ölbad auf 230° bis 240° unter Zusatz von Piperidin[1]) Kohlendioxyd abzuspalten, wurde das Piperidid erhalten; die Säure selbst zeigte sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur völlig beständig. Das Piperidid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, dünnen Säulen vom Schmelzpunkt 148 bis 149°.

0.1080 g Subst.: 0.2962 g CO_2, 0.0726 g H_2O.

$C_{22}H_{25}O_3N$. Ber. C 75.2, H 7.1.

Gef. „ 74.8, „ 7.5.

2-o-Anisyl-5-methyl-1-cumaranilsäure-methylester.

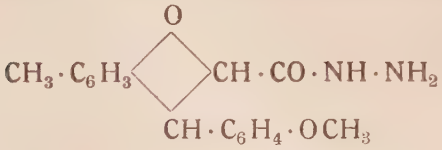


3 g der 2-o-Anisyl-5-methyl-cumaranilsäure wurden in Methylalkohol gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbad am Rückflußkühler etwa eine Stunde lang Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Erkalten wurde in überschüssige Sodalösung gegossen; der Ester fiel

[1]) P. Pfeiffer und S. Sergiewskaja, B. 44, 1109 (1911).

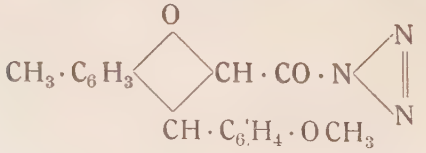
ölig aus und wurde erst nach längerem Stehen fest. Abgesaugt, ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet er farblose, sechseckige Tafeln vom Schmelzpunkt 75°. Er ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich und leicht wieder zur Säure verseifbar. Ausbeute: 2½ g.

2-o-Anisyl-5-methyl-1-cumaranilsäure-hydrazid.



4 g des eben beschriebenen Esters wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit 6 g 50 %igem Hydrazinhydrat (dem 4- bis 5fachen der theoretisch erforderlichen Menge) 5 Stunden lang auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und erhält das Hydrazid beim Reiben mit dem Glasstab sofort fest. Es wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol oder einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert; farblose, kleine Krystalle vom Schmelzpunkt 110°. Ausbeute: 3½ g. Es ist in Alkohol, Benzol, Eisessig leicht, in Wasser fast gar nicht löslich.

2-o-Anisyl-5-methyl-1-cumaranilsäure-azid.

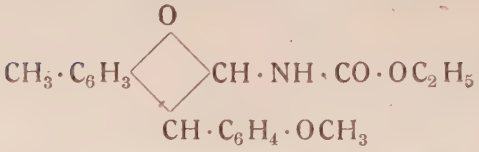


Die Darstellung des Azids bereitete zunächst einige Schwierigkeiten; sie gelang stets nach folgendem Verfahren:

2 g Hydrazid wurden in 100 g Eisessig gelöst, die Lösung mit 10 g Wasser versetzt und auf 0—3° abgekühlt; unter Umrühren gießt man eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 2 g Natriumnitrit (4faches der berechneten Menge) in 15 g Wasser auf einmal ein und läßt 10 Minuten lang einwirken. Darauf setzt man der Flüssigkeit langsam Wasser bis zur Trübung zu; das an der Oberfläche zunächst ölig abgeschiedene Azid erstarrt bald zu kleinen Nadeln. Sobald die Krystallisation einmal begonnen hat, kann man schneller Wasser hinzufügen und so das gesamte Azid krystallin ausfällen. Nachdem die Flüssigkeit sich fast völlig geklärt und das Azid sich am Boden gesammelt hat, saugt man ab; nach kurzem Trocknen auf Ton wurde es ohne Reinigung weiterverarbeitet. Ausbeute: ca. 2 g. Es zeigt die Eigenschaft dieser Körper, beim Erhitzen zu verpuffen; der Geruch der dabei entwickelten Dämpfe erinnert schwach an den des Phenylcyanats.

Größere Mengen des Hydrazids wurden stets in kleinen Portionen zu 2 g verarbeitet; wird nicht nach obiger Vorschrift verfahren, so entsteht ein hochschmelzender Körper, der jedenfalls das Disäurehydrazid darstellt; vgl. Stoermer u. König Ber. 39, 494 (1906).

2-o-Anisyl-5-methyl-1-urethylcumaran.



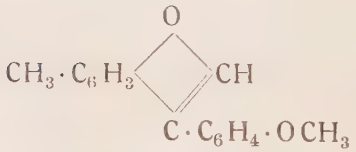
2 g des Azids wurden in etwa 20 ccm absoluten Alkohols gelöst; schon bei gewöhnlicher Temperatur bemerkt man lebhafte Stickstoffentwicklung, die längere Zeit anhält. Die Lösung wurde bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf dem Wasserbad erhitzt, dann der Alkohol abdestilliert; der meist ölig hinterbleibende Rückstand erstarrt bald in schönen, strahligen Drusen. Nach dem Abpressen auf Ton wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; das Urethan bildet farblose, sehr dünne Blättchen vom Schmelzpunkt 142—143°, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, weniger in Ligroin und Petroläther. Ausbeute: ca. 2 g.

0.1253 g Subst.: 4.75 ccm N (20°, 769 mm).

$C_{19}H_{21}O_4N$. Ber. N 4.3.

Gef. „ 4.46.

2-o-Anisyl-5-methyl-cumaron.



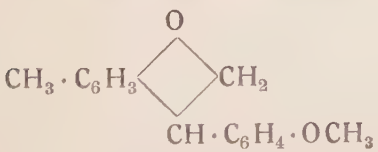
2 g des Urethans wurden in wenig Alkohol in der Wärme gelöst, die Lösung mit etwa 20 ccm konzentrierter

Salzsäure versetzt und etwa 10 Minuten lang unter beständigem Schütteln auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser stark verdünnt und das am Boden befindliche Öl ausgeäthert; die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und das nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende braune Öl im Vakuum destilliert. Bei 25 mm Druck und 220—225° ging ein fast farbloses Öl über, das auch beim Abkühlen in einer Kältemischung nicht erstarrte; Ausbeute aus 8 g Urethan: 5 g.

0.3476 g Subst.: 1.0261 g CO_2, 0.1874 g H_2O.
$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.7, H 5.9.
Gef. „ 80.5, „ 6.03.

Versuch: Eine Spur des Cumarons wurde auf einem Uhrglas mit konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht; es trat intensiv orangerote Färbung ein. Wenige Tropfen dieser Lösung wurden im Reagensglas mit viel konzentrierter Schwefelsäure versetzt und erhitzt; zunächst färbt sich die Flüssigkeit bedeutend dunkler und nimmt allmählich einen blaugrünen, nach dem Erkalten bei längerem Stehen fast reinblauen Ton an.

2-o-Anisyl-5-methyl-cumaran.

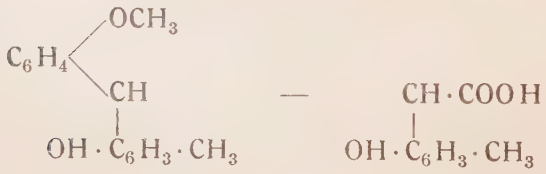


0,5 g des Cumarons wurden in ca. 30 ccm Alkohol gelöst und unter Erhitzen auf dem Wasserbad am Rückflußkühler 2 g Natrium (das 20fache der berechneten Menge) in kleinen Stücken allmählich eingetragen; die nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde ausgeäthert und der Äther verjagt. Der Ätherrückstand hinterblieb zunächst ölig, wurde aber beim Verreiben mit Alkohol fest; aus Alkohol umkrystallisiert bildet die Substanz seidenglänzende Nadeln, die schwach bläulich fluoreszieren. Schmelzpunkt 96—97°.

Das Cumaran gibt mit konzentrierter Schwefelsäure fast gar keine Färbung; überhaupt zeigt das Verhalten des hier vorliegenden Cumarons und Cumarans völlige Analogie mit dem 2-Phenyl-cumaron und 2-Phenyl-cumaran.

Die alkalische Flüssigkeit blieb beim Ansäuern mit Salzsäure völlig klar; eine Ringsprengung hatte also nicht stattgefunden.

α, β-Di(oxytolyl)-o-methoxy-hydrozimmtsäure



Durch die nach dem Absaugen des Bromlaktons hinterbliebene essigsaure Lösung wurde 4 Stunden lang ein lebhafter Wasserdampfstrom geschickt; das

Reaktionsgemisch wurde mit Wasser in ein Becherglas gespült und stellte nach dem Erkalten eine gelbe, spröde, pflasterähnliche Masse dar, welche im Mörser zerrieben und auf Ton getrocknet wurde. Beim Ausziehen derselben mit ca. 50 ccm Benzol durch Erhitzen auf dem Wasserbad hinterblieb eine krystalline Säure, die bei etwa 265° schmolz; aus Aceton und Wasser umkrystallisiert, bildete sie farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 274°, leicht löslich in Aceton, Eisessig, Alkohol, unlöslich in Benzol. Sie verhielt sich in acetonischer Lösung gegen Permanganat völlig beständig; in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und gleich darauf durch Wasserzusatz wieder ausgefällt, zeigte sie sich unverändert, so daß sie einer Anhydridbildung scheinbar nicht fähig ist. Ausbeute aus 20 g Säuredibromid: ca. 2,5 g.

0.1118 g Subst.: 0.3006 g CO_2, 0.2996 g H_2O.

$C_{24}H_{24}O_5$. Ber. C 73.5, H 6.1.

Gef. „ 73.3, „ 6.3.

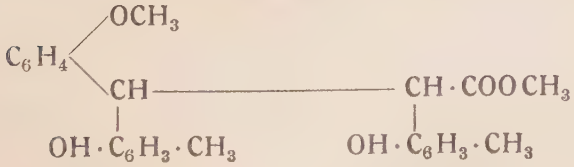
Molekulargewichtsbestimmung:

0,278 g Substanz, in 8,022 g Aceton gelöst, verursachten eine Siedepunktserhöhung von 0,155°;

ber. Mol.-Gew.: 392,

gef. Mol.-Gew.: 371.

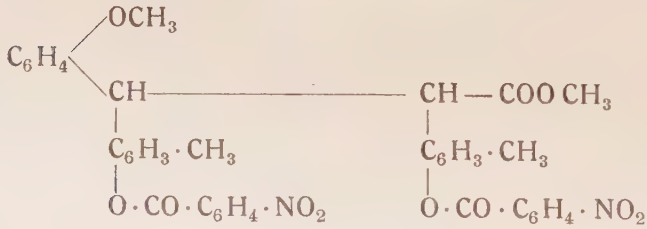
α, β-Di(oxytolyl)-o-methoxy-hydrozimmtsäure-methylester.



2,5 g Säure wurden in methylalkoholischer Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas bei Wasserbadtemperatur verestert; die salzsaure Flüssigkeit wurde in viel Sodalösung gegossen, nach dem Erkalten der Ester durch Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht und durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton wurde er aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; kleine Säulen vom Schmelzpunkt 225°, leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, sehr schwer löslich in Benzol und Ligroin. Ausbeute: 2 g.

Der Ester ließ sich leicht wieder zur Säure verseifen.

p-Nitro-benzoyl-derivat des α, β-Di(oxytolyl)-o-methoxy-hydrozimmtsäure-methylesters.



2 g des Esters wurden in 5 g 10 %iger Natronlauge gelöst und die Lösung mit 1,9 g fein zerriebenem p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Das Gemisch wurde unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt, dann das Alkali-unlösliche abgesaugt, auf Ton abgepreßt und aus konzentriertem Eisessig umkrystallisiert; crêmegelbe rhombische Tafeln

vom Schmelzpunkt 216°, in Alkohol sehr schwer löslich. Ausbeute: 2,5 g.

0.3150 g Subst.: 11.7 ccm N (21°, 772 mm).

$C_{39}H_{32}O_{11}N_2$. Ber. N 3.97.

Gef. „ 4.3.

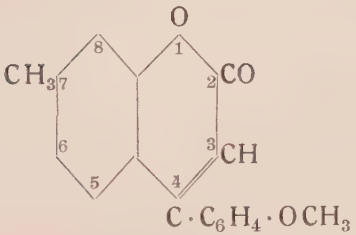
Molekulargewichtsbestimmung:

0,867 g Substanz, in 25,18 g Aceton gelöst, verursachten eine Siedepunktserhöhung von 0,080°;

ber. Mol.-Gew.: 704,

gef. Mol.-Gew.: 718.

4-o-Anisyl-7-methyl-cumarin.



Aus der benzolischen Lösung, welche nach dem Absaugen der Di(oxytolyl)-o-methoxy-hydrozimmtsäure hinterblieb, krystallisierte beim Stehen eine Substanz, die bei etwa 210° schmolz; durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurde sie in rhombischen Säulen vom Schmelzpunkt 220° erhalten. Sie war in Sodalösung in der Kälte gar nicht, bei längerem Kochen nur sehr unvollständig löslich, löste sich dagegen in heißem 10 %igem Alkali, ohne durch Einleiten von Kohlendioxyd aus dieser Lösung sofort gefällt zu werden;

erst nach etwa 24stündigem Stehen der mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung schied sie sich quantitativ und unverändert wieder aus. Wurde sie aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäure abgeschieden, so zeigte sie sich gleich nach der Fällung teilweise sodalöslich; die frisch gefällte, auf Ton getrocknete Substanz gab beim Erhitzen bei gegen 110° unter Aufbrausen Wasser ab, wurde sodann wieder fest und schmolz erst bei 220°; nach mehrtägigem Liegen auf Ton war sie wieder völlig sodaunlöslich. Die Substanz war halogenfrei und war, nach Verhalten und Analyse zu urteilen, aus dem Bromlakton durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstanden; ihren Zusammenhang mit dem Bromlakton beweist der nachfolgend beschriebene Versuch.

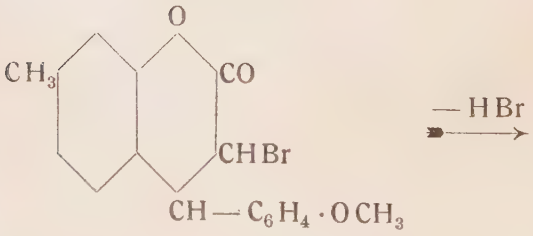
Ausbeute aus 20 g Dibromid: 1,3 g.

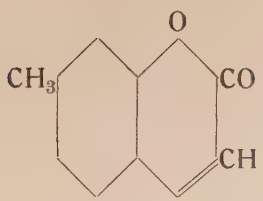
0.1697 g Subst.: 0.4782 g CO_2, 0.0848 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76.7, H 5.2.

Gef. „ 76.85, „ 5.59.

Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bromlakton mittels Chinolin.





Eine kleine Menge des Bromlaktons wurde in der zehnfachen Gewichtsmenge reinen Chinolins gelöst und diese Lösung im Rundkölbchen ca. 10 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf wurde mit Eisessig angesäuert und mit viel Wasser versetzt; die dadurch an der Gefäßwandung ausgeschiedenen, stark gefärbten Öltropfen wurden, nach dem Abgießen der wässrigen Flüssigkeit, in wenig heißem, konzentriertem Eisessig gelöst und die Lösung zur Krystallisation sich selbst überlassen. Die nach längerem Stehen sich abscheidenden, noch stark gefärbten, derben Krystalle wurden abgesaugt, auf Ton abgepreßt und nochmals aus Eisessig umkrystallisiert; so wurden reinweiße Krystalle vom Schmelzpunkt 220—221° erhalten, die bei der Mischprobe mit dem bei der Kondensation entstandenen halogenfreien Lakton keine Depression zeigten.

Der Versuch beweist einwandsfrei die Konstitution der vorliegenden Verbindung und den einfachen Zusammenhang der beiden Laktone.

Der Rest des Kondensationsproduktes,

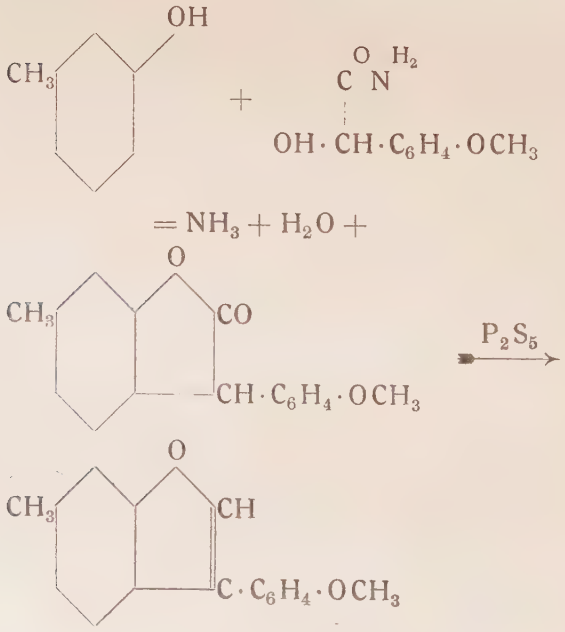
in der nach dem Absaugen des eben beschriebenen Laktons hinterbliebenen benzolischen Lösung enthalten, bildete nach dem Abdestillieren des Benzols eine zähe,

glasige, braune Masse; durch Ausziehen mit Sodalösung in der Hitze kann man ihr ein, bisher auf keine Weise krystallin zu erhaltendes Säuregemisch entziehen, das, trocken erhitzt, schon bei niedriger Temperatur Kohlendioxyd abgiebt und ein cumaronähnlich riechendes, öliges Destillat liefert; es wurde nicht näher untersucht.

Der nach dem Ausziehen mit Sodalösung noch hinterbleibende zähe Rückstand ist alkalilöslich; er besteht aus einem Gemisch hoch siedender Phenole.

Synthese des 2-o-Anisyl-5-methyl-cumarons

(während der Drucklegung der Arbeit ausgeführt).



o-Anisyl-m-oxytolyl-essigsäurelakton.

40 g o-Methoxymandelsäurenitril[1]) wurden mit 40 g m-Kresol und 150 ccm 73 %iger Schwefelsäure im verschlossenen Rundkolben ca. 10 Stunden lang unter häufigem Umschütteln i m siedenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit viel Wasser versetzt und die wässrige Schwefelsäure durch Abgießen entfernt; nach dreimaligem Ausschütteln mit ca. 500 ccm heißen Wassers entstand eine pflasterähnliche Masse, die durch tüchtiges Auskneten in kaltem, fließendem Wasser von überschüssigem Kresol möglichst befreit wurde. Sie wurde in etwa 150 ccm Eisessig gelöst, die Lösung mit wenig Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt und der Krystallisation überlassen; nach 24stündigem Stehen war die Hauptmenge des gewünschten Laktons auskrystallisiert. Es wurde abgesaugt und zur Entfernung von etwa vorhandener Oxysäure einige Zeit mit überschüssiger Sodalösung auf dem Wasserbad erwärmt; nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig bildete es farblose, glitzernde Krystalle. Ausbeute: ca. 8 g.

Merkwürdigerweise zeigte die völlig stickstoffreie Substanz auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig keinen scharfen Schmelzpunkt; nach kurz vorher erfolgendem Erweichen schmolz sie bei 116—119°, so daß man annehmen muß, daß bei

[1]) Dargestellt nach den Angaben von Kostanecki und Lampe. Ber. 42, Seite 828 (1909).

der Kondensation ein isomeres Lakton in geringer Menge nebenbei entstanden war. Für die Weiterverarbeitung erschien das Präparat genügend rein und wurde nicht näher untersucht.

2-o-Anisyl-5-methyl-cumaron.

6 g des eben beschriebenen Laktons wurden nach den Angaben von Stoermer u. Decker[1]) mit 14,4 g Phosphorpentasulfid im Mörser innig gemischt und in einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben 15 Minuten lang im Ölbad auf 200—210° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit ca. 200 ccm Wasser aufgenommen, das Gemisch mit Natronlauge alkalisch gemacht und ca. 4 Stunden lang ein kräftiger Wasserdampfstrom durchgeleitet. Das Destillat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet; der Ätherrückstand, bestehend aus mit gelbem Öl durchtränktem Schwefel, wurde nochmals mit wenig Äther aufgenommen und der Schwefel abfiltriert. Das nun nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende gelbe Öl, das immer noch üblen Geruch besaß, zeigte bereits die vorn angegebenen, dem 2-o-Anisyl-5-methyl-cumaron eigenen Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure; da die Reinigung mittels Destillation der geringen Ausbeute (sie betrug ca. 0,5 g) wegen nicht möglich war, wurde das Produkt in rohem Zustande der Reduktion unterworfen.

Zu diesem Zwecke wurde das Cumaron in ca. 30 ccm absoluten Alkohols gelöst und in die auf dem Wasserbad

[1]) Ber. **44**, 1857 (1911).

am Rückflußkühler erhitzte Lösung ca. 1,5 g (das ca. 15fache der berechneten Menge) in kleine Stücke zerschnittenes Natrium in drei Portionen eingetragen. Die alkoholisch alkalische Lösung wurde mit viel Wasser versetzt und ausgeäthert. Der ölige Ätherrückstand wurde beim Impfen mit dem vorn beschriebenen 2-o-Anisyl-5-methyl-Cumaran sofort fest; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildete die Substanz farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97°, die bei der Mischprobe mit obigem Cumaran keine Depression gaben. Mithin war die Synthese des 2-o-Anisyl-5-methyl-cumarons gelungen; durch seine Übereinstimmung mit dem durch Abbau aus der vorn beschriebenen substituierten 1-Cumaranilsäure erhaltenen Cumaron ist die Konstitution dieser Säure, wie des damit in Beziehung stehenden, vorn beschriebenen Melilotins und Cumarins einwandfrei bewiesen.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Prof. Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Stoermer, auch an dieser Stelle für das mir stets in so reichem Maße bewiesene Interesse meinen aufrichtigen Dank auszusprechen; auch Herrn Prof. Dr. Aug. Michaelis werde ich mich stets zu Dank verpflichtet fühlen.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich am 2. August 1884 zu Schwiebus, Kreis Züllichau-Schwiebus. Von Ostern 1890 bis Ostern 1898 besuchte ich die Höhere Knabenschule meiner Vaterstadt, von da bis Michaelis 1899 das Realgymnasium zu Frankfurt a. Oder, das ich mit dem Zeugnis der Reife für Obersekunda verließ. Darauf trat ich in der Ratsapotheke zu Schwiebus in die Lehre und bestand Michaelis 1902 das pharmazeutische Vorexamen. Nach drei Konditionsjahren studierte ich an den Universitäten Rostock und Berlin und absolvierte Ostern 1908 in Rostock das pharmazeutische Staatsexamen mit dem Prädikat „sehr gut“. Darauf verließ ich die Universität, um mit Beginn des W.-S. 1909/10 zurückzukehren und das Studium der Chemie wieder aufzunehmen; im Mai 1910 bestand ich das Verbandsexamen und im August 1911 die Promotionsprüfung.